

**Amphiphile Polyurethan-Makromere als Emulgatoren und
Comonomere für die heterophasige Polymerisation hydrophober
Monomere**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Diplomchemiker Karsten Jahny

geboren am 19. März 1968

in Dresden

Gutachter:	Prof. Dr. H.-J. P. Adler	Technische Universität Dresden
	Prof. Dr. Th. Wolff	Technische Universität Dresden
	Prof. Dr. H.-U. Moritz	Universität Hamburg

Eingereicht am: 20. Februar 2001

Tag der Verteidigung: 30. August 2001

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Literatur polymere Tenside und Stabilisatoren	5
2.1.	Kolloidchemische Eigenschaften von Tensiden	5
2.1.1.	Allgemeines Verhalten	5
2.1.2.	Polymere Tenside in wäßriger Lösung	7
2.2.	Amphiphile	10
2.2.1.	Einleitung	10
2.2.2.	Niedermolekulare Amphiphile	10
2.2.3.	Polymere Amphiphile	12
2.2.4.	Polymere Amphiphile durch Polykondensations- und Polyadditionsreaktion	15
2.3.	Polymerisation in heterogener Phase	17
2.3.1.	Einleitung	17
2.3.2.	Suspensionspolymerisation	19
2.3.3.	Emulsionspolymerisation	20
2.3.4.	Dispersionspolymerisation	25
2.3.5.	Fällungspolymerisation	26
2.4.	Amphiphile Polyurethane	27
2.4.1.	Einleitung	27
2.4.2.	Synthese amphiphiler Polyurethane	28
2.4.3.	Methoden der Herstellung von Polyurethan-Dispersionen	31
2.5.	Polyurethan-Polyacrylat-Dispersionen	36
2.5.1.	Einleitung	36
2.5.2.	Hybriddispersionen	37

3.	Ergebnisse und Diskussion	45
3.1.	Polyurethan-Emulgator	45
3.1.1.	Synthese des amphiphilen Polyurethan-Makromers	45
3.1.2.	Eigenschaften des Polyurethans in wäßriger Phase	49
3.1.3.	Oberflächenaktivität des Polyurethans	53
3.1.4.	Homopolymerisation des Polyurethan-Makromers	56
3.1.5.	Comopolymerisation des Polyurethan-Makromers	60
3.2.	Emulsionspolymerisation	64
3.2.1.	Monomer-Dosierungsmethode	64
3.2.1.1.	Batch-Polymerisation	64
3.2.1.2.	Monomerdosierung	65
3.2.2.	Kinetische Untersuchung der Polymerisation	71
3.2.2.1.	Dilatometrie	71
3.2.2.2.	Reaktionskalorimetrie	79
3.2.2.2.1.	<i>Experimentelles</i>	79
3.2.2.2.1.	<i>Ergebnisse der Stufenpolymerisation</i>	80
3.3.	Partikelmorphologie	91
3.3.1.	Festkörper-NMR	91
3.3.1.1.	Einleitung	91
3.3.1.2.	Grundlagen	91
3.3.1.3.	Festkörper-NMR-Untersuchung am System	
	Polyurethan/Polystyrol	94
3.3.2.	Kraftfeldmikroskopie (AFM)	97
3.4.	Kern-Schale-Partikel	101
3.4.1.	Einleitung	101
3.4.2.	Mindest-Filmbildungs-Temperatur	102
3.4.3.	Glasübergangstemperaturen	108
3.4.4.	Dynamische-thermomechanische Analyse	110
3.4.5.	Mechanische Härte der Polymerfilme	115
3.4.5.1.	Pendelhärte	115
3.4.5.2.	Mikroeindringtiefe	116

4.	Experimenteller Teil	121
4.1.	Allgemeine Synthese	121
4.1.1.	Reaktoraufbau	121
4.1.2.	Synthesevorschriften	122
4.1.2.1.	Synthese des PUR-Makromer-Emulgators	122
4.1.2.2.	Dispergierung des PUR-Emulgators	122
4.1.2.3.	Synthese der PUR-PS-Dispersionen	122
4.1.2.4.	Synthese der Kern-Mantel-Dispersion	124
4.2.	Allgemeine Analytik	125
4.3.	Spezielle Charakterisierungsmethoden	126
4.3.1.	Partikelgrößenbestimmung	126
4.3.2.	Bestimmung der Molmassen	126
4.3.3.	Untersuchungen zur Partikelmorphologie	127
4.3.3.1.	Bestimmung der Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) ..	127
4.3.3.2.	NMR-Feststoff-Spektroskopie	127
4.3.3.3.	Kraftfeld-Mikroskopie	128
4.3.4.	Gaschromatographische Bestimmung des Monomergehaltes ...	128
4.3.5.	Kinetische Untersuchungen	129
4.3.5.1.	Isoperiboles Reaktionskalorimeter	129
4.3.5.2.	Dilatometrie	131
4.3.6.	Bestimmung der Oberflächenladung	132
4.3.7.	Messung der Filmhärte	133
4.3.8.	Thermische Analyse	133
4.3.8.1.	Differential-Scanning-Calorimetrie (DSC)	133
4.3.8.2.	Differential-Thermomechanische-Analyse (DTMA)	133
4.3.9.	Fluß-Feldfluß-Fraktionierung	134
5.	Zusammenfassung	137
6.	Literatur	141
7.	Anhang	151

1. Einleitung

Die Forderung nach umweltverträglichen Produkten und Verfahren hat in der chemischen Forschung und Entwicklung der letzten Jahre eine Trendwende eingeleitet. Für Lackierungen und Beschichtungen ist vor allem eine Entwicklung in Richtung emissionsarmer bzw. emissionsfreier Systeme beobachtbar.

Neben den Pulverlacken und den festkörperreichen Beschichtungen kommt vor allem wasserverdünnbaren Systemen ein hoher Stellenwert bei der angestrebten Verringerung der Emission organischer Lösungsmittel zu. Die Grundlage wasserverdünnter Lackierungen stellen wäßrige Polymerkolloide dar, die als Bindemittel eingesetzt werden.

Eine besondere Stellung nehmen aufgrund solcher excellenter Eigenschaften wie eines hervorragenden Härte/Elastizitätsverhältnis, einer guten Haftung sowie einer ausgereiften Herstellungs- und Verarbeitungstechnologie Polyurethan-Dispersionen ein.

Lacksysteme auf der Basis von Polyurethanen werden daher vor allem für Lackierungen mit höchstem Qualitätsniveau eingesetzt.

Eine zweite bedeutende Bindemittelklasse stellen die Poly-(Meth)Acrylate dar, die sich durch eine hohe Chemikalien- und Witterungsbeständigkeit sehr gut für dauerhafte Beschichtungen eignen.

Die Kombination von Polyurethanen mit Polyacrylaten bietet eine Möglichkeit das Eigenschaftsniveau zu erhöhen und die Vorteile beider Polymerklassen zu verbinden.

Der in der Arbeit vorgestellte Weg zur Kombination von Polyurethan mit Polyacrylat in Form einer Hybriddispersion benutzt ein amphiphiles Polyurethan als einen polymeren Emulgator für die Polymerisation von Acryl-/Vinylmonomeren in wäßriger Phase. Mit diesem Verfahren sollen Polymerdispersionen in einem der Emulsionspolymerisation analogen Prozeß synthetisiert werden. Ein Vorteil des polymeren Emulgators gegenüber den üblicherweise verwendeten niedermolekularen Tenside besteht darin, daß der Emulgator zusätzlich zu seinem grenzflächenaktiven Verhalten Werkstoffeigenschaften besitzt. Außerdem neigen niedermolekulare Tenside während der Verfilmung bedingt durch die Migration der Tenside zur Ausbildung hydrophiler Domänen. Diese sind für eine erhöhte Wasseraufnahme des verfilmten Polymers verantwortlich und können zur Delamination der Filme vom Substrat führen, so daß eine Verwendung von Emulsionspolymerisations-Latices für Beschichtungen mit einem hohen Qualitätsniveau insbesondere im Automobilsektor limitiert ist. Infolge der höheren molekularen Masse besitzen polymere Emulgatoren einen geringen Diffusionskoeffizienten und sollten daher kaum an die Phasengrenzfläche migrieren.

Weiterhin bietet die Polyurethanchemie den Vorteil einer weiten Variation der chemischen Struktur des Emulgators. Das Syntheseprinzip der Polyurethane, die Verknüpfung von funktionalisierten Bausteinen, ermöglicht eine Segmentierung der Molekülarchitektur in hydrophile und hydrophobe Bereiche als Voraussetzung für grenzflächenaktive Eigenschaften. Zusätzlich ist eine einfache Funktionalisierung des Emulgators mit polymerisierbaren Doppelbindungen möglich, wodurch eine kovalente Bindung zwischen dem Emulgator und der Polymerphase möglich wird.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen die kolloidchemischen Eigenschaften des synthetisierten Polyurethans, sowie die Eignung des Emulgators für die Polymerisation hydrophober Monomere in heterogener Phase untersucht werden. Im Vordergrund steht die Erarbeitung eines geeigneten Synthesekonzepts und die Charakterisierung wesentlicher chemischer und physikalischer Parameter der Polymerlatices. Weiterhin wird der Fragestellung kinetischer Besonderheiten der Polymerisation nachgegangen. Die Untersuchung soll Aussagen über den Polymerisationsmechanismus insbesondere im Vergleich zur klassischen Emulsionspolymerisation liefern.

In der Arbeit sind im einzelnen folgende Teiluntersuchungen durchgeführt worden:

a. Synthese und Charakterisierung eines geeigneten Polyurethan-Emulgators

Mit den Synthesemethoden der Isocyanatchemie sollte ein amphiphiles Polyurethan-Makromer mit Emulgatoreigenschaften dargestellt werden, das durch eine polymerisierbare Gruppe die kovalente Bindung an eine vinylische/acrylische Polymerphase ermöglicht.

b. Charakterisierung der Emulgatoreigenschaften

An dem Polyurethan-Emulgator war mit Hilfe kolloid- und polymerchemischer Methoden die grenzflächenaktiven Eigenschaften, wie die kritische Micellbildungskonzentration und die Strukturbildung in wässriger Phase, zu charakterisieren. Weiterhin sollte die molekulare Masse des Emulgators mittels Dampfdruckosmose bestimmt werden.

c. Emulsionspolymerisation mit dem amphiphilen Polyurethan als Emulgator

Ein Ziel bestand darin, für Modellmonomere die Polymerisation in wässriger Phase zu untersuchen und die Partikelgrößenverteilung der Latices in Abhängigkeit von Reaktionsparametern mittels Photonen-Korrelations-Spektroskopie (PCS) und durch Fluß-Feldfluß-Fraktionierung (FFF) zu bestimmen. Ein weiteres Ziel bestand in der Aufklärung der kinetischen Besonderheiten der heterophasigen Polymerisation der PUR-Makromere mit Comonomeren.

d. Charakterisierung der Morphologie der Dispersionspartikel

Die Phasenverteilung des Emulgator und des Polymers innerhalb der Dispersionspartikel wird mittels der Festkörper-NMR charakterisiert. Die quantitative Partikelmorphologie soll anhand der Messung modelliert werden. Von dieser Methode werden außerdem Informationen über die Struktur der Grenzfläche zwischen den Polymerphasen erwartet. Weiterhin wird die Morphologie verfilmter Partikel mit Hilfe der Kraftfeld-Mikroskopie (AFM) untersucht.

e. Untersuchung der Synthese mehrphasiger Partikel

Die Untersuchung soll die prinzipielle Möglichkeit der mehrstufigen Synthese von Kern-Schale-Partikeln, die neben der Emulgatorphase zwei getrennte Polymerphasen enthalten aufzeigen. Die polymerisierten Systeme werden durch Methoden der Differential-Scanning-Calorimetry (DSC), durch Thermodynamisch-Mechanische-Analyse (DMA) und Messung der Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) charakterisiert.

2. Literatur polymere Tenside und Stabilisatoren

2.1. Kolloidchemische Eigenschaften von Tensiden

2.1.1. Allgemeines Verhalten

Tenside oder Amphiphile (von griechisch *ampho*=beide, *phil*=liebend [1]) sind grenzflächenaktive Verbindungen, die aus zwei miteinander unverträglichen funktionellen Gruppen oder Segmenten bestehen. Für wäßrige Systeme sind dies hydrophile und hydrophobe Gruppen. Charakteristisch für Tenside ist ihre Fähigkeit, sich an Phasengrenzflächen anzureichern und sich unter bestimmten Bedingungen spontan zu organisieren. Die gebildeten Assoziate werden als Micellen (lat. *Körnchen* [2]) bezeichnet.

Der amphiphile Molekülaufbau bedingt eine innerhalb des Tensidmoleküls unterschiedlich ausgeprägte Wechselwirkung mit Molekeln eines Lösemittels. In wäßriger Phase ist die Wechselwirkung des hydrophoben Molekülsegments mit den polaren Wassermolekülen energetisch ungünstig. Daraus resultiert die Anreicherung der Tensidmoleküle an einer Phasengrenzfläche, wobei der hydrophobe Molekülteil der angrenzenden Phase zugewandt ist, während die hydrophile Gruppe in der wäßrigen Phase hydratisiert wird. Innerhalb der wäßrigen Phase können sich thermodynamische stabile Assoziationskolloide - die Micellen - organisieren. Dabei verschmelzen die hydrophoben Molekülteile zu einem Kern, der von den hydrophilen Kopfgruppen umgeben ist. Die Micellen bilden sich oberhalb einer Grenzkonzentration (*CMC für critical micellization concentration*) [3] und stehen mit den molekular gelösten und an der Grenzfläche angereicherten Tensidmolekülen in einem dynamischen Gleichgewicht (Abbildung 2.1).

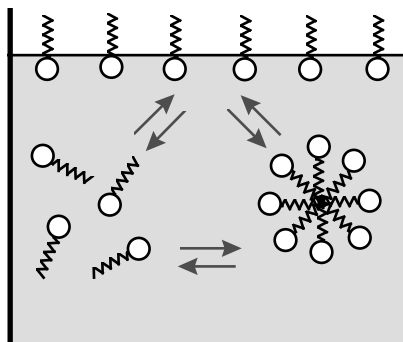


Abb. 2.1: Gleichgewicht der Strukturbildung von Tensiden in Lösungen

Die Micellbildung besitzt meist eine positive Bildungsenthalpie. Für die Assoziation zu Micellen sind entropische Effekte verantwortlich. Durch Verringerung der Ordnung der Wassermoleküle um den hydrophoben Molekülrest während der Aggregation nimmt die Entropie des gesamten Systems zu und erzwingt eine spontane Assoziation.

Die Bildung der micellaren Phase geht mit der sprunghaften Änderung einiger physikalischen Eigenschaften der Tensidlösung einher. Charakteristisch ändern sich z.B. die Oberflächenspannung, die Trübung, die Solubilisierung hydrophober Substanzen und die Äquivalentleitfähigkeit. Die Oberflächenspannung einer Tensidlösung nimmt mit steigender Konzentration kontinuierlich ab und erreicht mit der CMC einen nahezu konstanten Wert. Die Micellbildung setzt ein, wenn die Oberfläche vollständig mit Tensidmolekülen bedeckt ist und weiteres Tensid zu Micellen aggregiert. Die CMC kann durch die Messung dieser physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Konzentration bestimmt werden. Die Charakteristik wesentlicher Eigenschaften in Abhängigkeit von der Konzentration ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

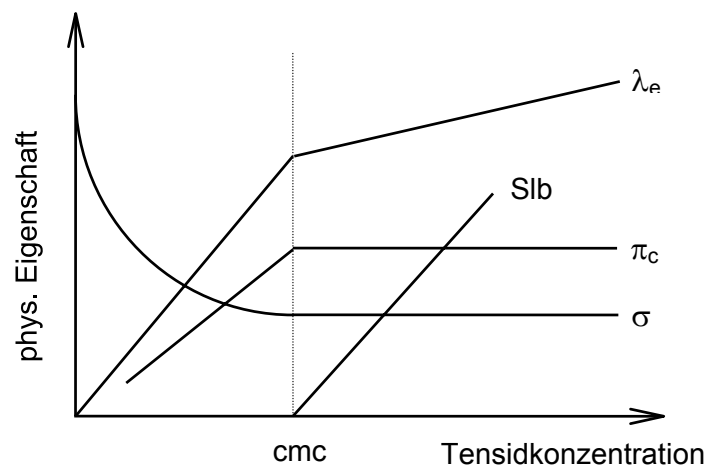


Abb. 2.2: Charakteristik des Konzentrationsverlaufes physikalischer Eigenschaften von Tensidlösungen: spezifische Leitfähigkeit λ_e ; Solubilisierung Slb ; osmotischer Druck π_c ; Oberflächenspannung σ

In Micellen niedermolekularer Tenside besitzen Austauschprozesse eine hohe Dynamik. Der Austausch der Molekel innerhalb der micellaren Gebilde ist von der Kettenlänge des hydrophoben Segments abhängig und beträgt für ein C_{16} -Tensid ca. 10^{-3} ms, für einen C_8 -Rest nur 10^{-7} s [3]. Die Lebensdauer einer Micelle wird auf ungefähr 10^{-3} s abgeschätzt [4]. Neben den häufig zu beobachtenden sphärischen Micellen sind eine Reihe anderer micellarer Strukturen beschrieben worden. Beispiele hierfür sind Platten- und Stäbchenmicellen [4], Doppelschicht- und Vesikelstrukturen [5,6]. Die Art des sich bildenden Micelltyps wird von geometrischen Verhältnissen innerhalb der Molekülarchitektur bestimmt.

Maßgeblich ist vor allem das Verhältnis aus dem Durchmesser der hydrophilen Kopfgruppe zu dem Querschnitt des hydrophoben Schwanzes [7].

2.1.2. Polymere Tenside in wäßriger Lösung

Einige Blockcopolymeren besitzen in spezifischen Solventien die Fähigkeit zur Selbstorganisation. Voraussetzung dafür ist, daß sich eine Blockkomponente selektiv lyophil, die andere lyophob zum Solvens verhält. Für eine Reihe von A-B Diblockcopolymeren ist die Assoziation zu definierten micellaren Strukturen nachgewiesen worden. In wäßriger Phase bildet der hydrophile Block A eine Corona um einen Kern aus dem unpolaren Block B. Bei Verwendung eines apolaren Solvens kann für einige Blockcopolymeren das Auftreten inverser Micellen beobachtet werden.

Die Strukturbildung polymerer Tenside in verdünnter Lösung führt meist zu sphärischen Micellen [8]. Es sind jedoch auch Zylinder- [9] und Vesikelmicellen [10] nachgewiesen worden.

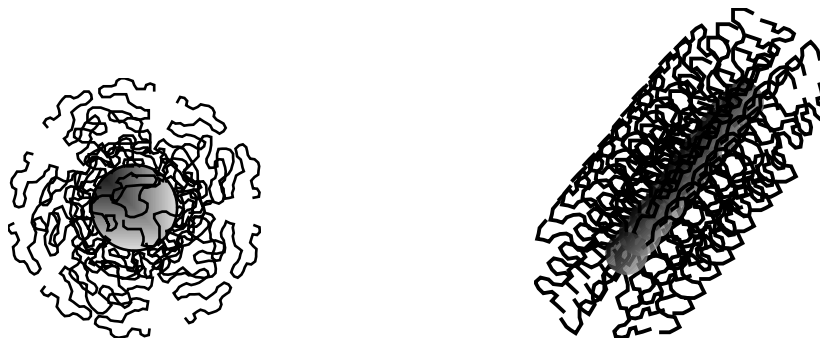


Abb. 2.3: Sphärische- und Zylindermicelle von AB-Blockcopolymeren in wäßriger Phase

Die Assoziation von amphiphilen Blockcopolymeren wird wesentlich von den Blocklängen beeinflusst. Die Aggregationszahl Z beschreibt die Anzahl der in einer Micelle vorhandenen Makromoleküle. Diese wird von den Blocklängenverhältnissen direkt bestimmt und kann für eine Reihe von Block- und Pfropfpolymeren durch die Gleichung 2.1 berechnet werden [11].

$$Z = Z_0 P_A^2 P_B^{-0,8} \quad (2.1)$$

P_A und P_B stehen für den Polymerisationsgrad des unlöslichen bzw. löslichen Blocks. Z_0 bezieht sich auf den Wechselwirkungsparameter χ und das Volumen des Tensidmoleküls. In Gleichung 2.2 ist der Faktor Z_0 als Funktion molekülspezifischer Parameter angegeben.

$$Z_0 = 36\pi P_B^{6\varepsilon} (v/a^*l)^3 \quad (2.2)$$

In Gleichung 2.2 stellt v das molare Volumen des Tensids, a die beanspruchte Fläche pro hydrophiler Kopfgruppe und l die Konturlänge der Alkylkette dar. Der Quotient v/a^*l wurde von Israelachvili [12] für micellare Systeme eingeführt und entspricht einem Packungsparameter, der für einige Tenside und Blockpolymere bestimmt wurde.

Die Abhängigkeit der Micellenform von den Molekülparametern ist für ionische Blockpolymere untersucht worden. Dabei wurde beobachtet, daß dem Quotienten v/a^*l besondere Bedeutung zukommt. Das Verhältnis erhöht sich von 1/3 für Kugel- auf 1/2 für Zylindermicellen zu 1 für lamellare- bzw. Vesikelstrukturen.

Für einige Blockcopolymere konnte analog den niedermolekularen Tensiden die Existenz einer kritischen Micellbildungskonzentration nachgewiesen werden [13].

Im Vergleich zu amphiphilen Blockcopolymeren ist über die Grenzflächeneigenschaften amphiphiler Polykondensate wenig bekannt. Insbesondere die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sind kaum oder nur unzureichend untersucht worden.

Die Assoziation amphiphiler Polyester in wäßriger Phase wurde von Cuirassier et al. [14] beschrieben. Die Autoren synthetisierten carboxyterminierte Polyester, die nach der Neutralisation mit Aminen grenzflächenaktive Eigenschaften aufweisen. Die oligomeren Polyester sind in wäßriger Phase dispergierbar, und die Bildung micellarer Partikeln konnte nachgewiesen werden. Die Größe der Micellen ist von der Anzahl der hydrophilen Endgruppen, dem Neutralisationsgrad und der molekularen Masse der Polyester abhängig.

Von verschiedenen Arbeitsgruppen ist die Grenzflächenaktivität von wasserlöslichen Polyesteremulgatoren mit Polyethylenoxidsegmenten untersucht worden. Einige der synthetisierten Polyester zeigten ein den niedermolekularen Tensiden vergleichbares kolloidchemisches Verhalten. Die von Chen und Liu [15] auf der Basis von Isophthalsulfonsäure, Polyethylenoxiddiol und Phthalsäureanhydrid synthetisierten Polyester sind grenzflächenaktiv. Die Auftragung der Oberflächenspannung gegen den Logarithmus der Konzentration weist einen, für die Bildung von Micellen typischen Knickpunkt auf. Die Autoren diskutieren diesen Punkt als maximale Besetzung der Oberfläche mit Emulgatormolekülen und der Bildung von monomolekularen Polyesteremicellen [16].

Im Gegensatz dazu konnten Chen und Tsai [17] für die von ihnen synthetisierten amphiphilen Polyestern eine kontinuierliche Abnahme der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Konzentration nachweisen. Ein für die kritische Micellbildungskonzentration charakteristischer Kurvenverlauf wurde nicht beobachtet. Die Oberflächenaktivität dieser amphiphilen Polyester war von der Molmasse der Polyethersegmente abhängig. Die Oberflächenspannung nahm allgemein mit steigender Molmasse der Segmente ab. Als Ursache wird die Zunahme der Hydrophilie der Polymerketten in Konkurrenz zur Anreicherung an der Phasengrenzfläche diskutiert.

2.2. Amphiphile

2.2.1. Einleitung

Dispersionen verfügen aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche über eine sehr hohe Grenzflächenenergie und unterliegen der Triebkraft, durch Aggregation der Partikel diese Energie zu minimieren. Eine disperse Phase kann durch repulsive Kräfte an der Aggregation gehindert werden. Als abstoßende Kräfte können in kolloidalen Systemen elektrostatische und sterische Wechselwirkungen wirksam sein. Die elektrostatische Stabilisierung ist an das Vorhandensein von Oberflächenladungen und eine diffuse Schicht von Gegenionen gebunden. Die interpartikuläre Abstoßung zwischen den diffusen Gegen-ionenschichten stabilisiert die Partikel. Die sterische Abstoßung wird durch an der Partikeloberfläche gebundene Makromoleküle ermöglicht. Für eine Repulsion können entropische oder enthalpische Phänomene verantwortlich sein.

Die Stabilisierung kann durch den Einsatz von niedermolekularen Tensiden oder polymere Emulgatoren erfolgen. Die Tenside werden an der Phasengrenzfläche der dispergierten Phase adsorbiert und erzeugen repulsive Kräfte.

2.2.2. Niedermolekulare Amphiphile - Tenside

In der Polymerisationstechnik spielen Tenside als Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation eine wichtige Rolle [18]. Sie sind für die Nukleierung der Latexpartikel, die Emulgierung der Monomerphase und die Stabilisierung der Polymerpartikel während und nach der Polymerisation verantwortlich.

Als niedermolekulare Tenside für die Emulsionspolymerisation werden eine Reihe grenzflächenaktiver Substanzen eingesetzt. Beispiele hierfür sind Alkylsulfonate, Alkylbenzen-sulfonate, Alkylphenoethoxylate, Alkylphenoethersulfate ferner Betaine und Ampholyte sowie biologisch abbaubare Zuckertenside [19]. Problematisch ist der Einsatz solcher Tenside als Stabilisatoren polymerer Dispersionen in Lack-, Film- und Adhäsiv-applikationen. Probleme können z. B. bei der Formulierung durch Schaumbildung [20] oder durch Destabilisierung der Dispersionen in Folge der Anreicherung der Tenside an einer Pigmentphase auftreten [21]. Aufgrund der geringen Molekülgröße besitzen Tenside außerdem eine hohe Migrationsneigung. Durch Migration der Tenside während der Verfilmung erfolgt eine Anreicherung in den Partikelzwischenräumen, so daß hydrophile Cluster gebildet werden, die die Wasserstabilität der Filme herabsetzen [22]. Die Migration der Tenside an die Polymer-Luft-Phasengrenze kann außerdem den Glanz von Lackoberflächen nachteilig beeinflussen [21].

Eine Möglichkeit die Migration und Desorption von Tensiden zu verhindern, besteht in der kovalenten Bindung an die polymere Phase. Solche reaktiven Tenside besitzen zusätzlich zu

den grenzflächenaktiven Eigenschaften polymerisationsaktive Gruppen. Nach der chemischen Struktur dieser Gruppen werden Tenside mit Initiatorgruppen als „Inisurfs“ [23], Tenside mit Kettenüberträgern als „Transurfs“ [24] und solche mit polymerisierbaren Doppelbindungen (analog den Comonomeren) allgemein als „Surfmers“ [25] bezeichnet. Für letztere werden in der Literatur eine Reihe von Synonymen gebräuchlich. Beispiele dafür sind polymerisierbare Emulgatoren, oberflächenaktive Monomere oder polymerisierbare Tenside.

Der Vorteil der reaktiven Tenside besteht in der Reduzierung des Tensidgehalts gegenüber Systemen mit herkömmlichen Tensiden, einer Erhöhung der Latexstabilität [26] und der Möglichkeit der Funktionalisierung der Partikeloberfläche [27]. Durch die kovalente Verankerung der Tenside auf der Oberfläche der Latexpartikel verbessert sich die Wasserstabilität, der aus solchen Latices gebildeten Filme [28]. Für einige Systeme ist außerdem eine Zunahme der Haftung der Filme nachgewiesen worden [29].

Ein Nachteil der reaktiven Tenside ist die oftmals nur unvollständige Anbindung an die Polymerphase sowie die vergleichsweise hohen Herstellungskosten. Außerdem können solche neuartigen Verbindungen über ein toxisches Potential verfügen und müssen auf ihre toxikologische Unbedenklichkeit geprüft werden.

Eine alternative Möglichkeit die Migration zu unterbinden, ist die Verwendung von chemisch instabilen Tensiden. Als solche sind von Messwarb et al. [30] Tenside auf der Basis von Fettsäureestern untersucht worden. Die Autoren untersuchen Tenside bei denen der hydrophoben Schwanz durch eine Esterbindung an den hydrophilen Teil gebunden ist. Die Tenside werden durch Veresterung von Fettsäuren oder Fettalkoholen mit hydroxy- bzw. carboxyfunktionellen Verbindungen mit ionogenen Gruppen, wie 2-Hydroxyethylsulfonsäure, Betain oder Hydroxymethylphosphonsäure synthetisiert. Die Ester sind im alkalischen oder sauren Bereich thermisch verseifbar.

Eine interessante Alternative reaktiver Tenside stellen von Nuyken et al. [31] synthetisierte alkylierte aromatische Azosulfonate dar. Diese Tenside sind photoaktiv, wobei durch Bestrahlung mit UV-Strahlung die hydrophile Sulfongruppe teilweise abgespalten wird. Mit solchen photolabilen Tensiden ist die Synthese von Polymerlatices durchgeführt worden, deren Hydrophilie sich während der Filmbildung durch Bestrahlung mit UV-Licht drastisch verringert.

Prinzipiell sind Polymerlatices auch durch emulgatorfreie Emulsionspolymerisation synthetisierbar [32]. Die Polymerpartikel werden dann entweder durch Initiatorreste oder funktionalisierte Comonomere, wie z.B. Styrolsulfonsäure [33] stabilisiert. Diese Latices zeigen eine sehr geringe Wasseraufnahme und werden als Ersatz für konventionelle Acrylat-

dispersionen in Metallbeschichtungen eingesetzt [34]. Einer breiten Anwendung solcher Systeme stehen verfahrenstechnische Schwierigkeiten bei der Synthese, wie Anteile von Koagulat oder Ablagerungen auf Rührern und Reaktorwänden, entgegen.

2.2.3. Amphiphile Polymere

Die Migration kann durch Verwendung von Tensiden mit hoher molekularer Masse behindert werden, da der Diffusionskoeffizient erniedrigt wird.

Die Stabilisierung disperser Systeme durch polymere Amphiphile ist in der Natur weit verbreitet. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist der Kautschuklatex von *Hevea brasiliensis*, der durch Proteine und Phospholipide elektrosterisch stabilisiert wird [35].

Als polymere Stabilisatoren sind einige natürlich vorkommende Homopolymere bzw. deren Derivate, wie Stärke und Hydroxyethylzellulose geeignet. Solche Naturpolymere sind von Braun et al. [36] als Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation untersucht worden. An synthetischen Homopolymeren wurden vorwiegend Poly(vinylalkohol) und Poly(ethylen-glykol) [37] als Stabilisatoren für die Emulsionspolymerisation eingesetzt. Die disperse Phase wird durch adsorbiertes Polymer stabilisiert. Das Polymer bewirkt eine Lyophilierung der Partikeloberfläche, die der Koaleszenz der dispersen Phase durch osmotische Effekte entgegenwirkt. Wasserlösliche Homopolymere haben als Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation nur geringe Bedeutung, da eine wirksame Adsorption an der Oberfläche der Latexpartikel aufgrund der geringen Wechselwirkungen nicht möglich ist. Die Polymerisate besitzen für eine Applikation als hochwertige Beschichtungen ungenügende Eigenschaften, die sich in einer meist geringen hydrolytischen Stabilität manifestieren.

In den letzten Jahren wurden verstärkt Anstrengungen zur Synthese und Charakterisierung von amphiphilen Polymeren mit einer definierten Molekülstruktur für den Einsatz als Emulgatoren unternommen. Diese Polymere sind in Anlehnung an niedermolekulare Tenside blockartig aufgebaut. Diese Segmentierung wird durch die Verknüpfung von unverträglichen Polymerblöcken oder durch Pfropfung von Polymerketten möglich.

Für den Aufbau von Block- und Ppropfcopolymeren sind verschiedene Synthesestrategien entwickelt worden, die verschiedenste Polymerstrukturen zum Ziel haben. Unterschiedliche Molekülarchitekturen, wie Diblock-, Triblock und Multiblockcopolymere, mit einem linearen oder gepfropften Aufbau konnten synthetisiert werden.

Das klassische Syntheseverfahren zur Darstellung von Blockcopolymeren stellt die „lebende“ ionische Polymerisation dar [38]. Vinyletherhaltige Blockcopolymere konnten durch lebende kationische Polymerisation synthetisiert werden. Beispiele hierfür sind amphiphile

wasserlösliche Copolymere aus Methyl(triethylenglycol)vinylether und Isobutyl-vinylether [39] oder Styrol und 2-Hydroxyethylvinylether [40].

Der Nachteil der ionischen Polymerisation besteht in der aufwendigen Synthese und den damit verbundenen Problemen bei der verfahrenstechnischen Umsetzung. Außerdem ist die ionische Polymerisation in der Auswahl der Monomere beschränkt. Aus diesem Grund ist nach alternativen Syntheserouten mit einer Vereinfachung der Reaktionsbedingungen gesucht worden.

Bei dieser Suche haben sich insbesondere Verfahren des Blockaufbaus durch andere Techniken der „lebenden“ Polymerisation für die Synthese amphiphiler Blockcopolymerer als effektiv erwiesen. Für (Meth)Acrylate stellt die Gruppentransferpolymerisation eine hervorragende Möglichkeit der Darstellung von amphiphilen Blockstrukturen dar. Eine Reihe von Blockpolymeren wurden von Billingham und Mitarbeitern, wie zum Beispiel das Poly(2-(dimethylamino)-ethylmethacrylat-*block*-butylacrylat) [41], synthetisiert. Okano et al. [42] gelang die Synthese eines Poly(styrol-*block*-hydroxyethylmethacrylat)-Amphiphils mit biologischer Kompatibilität. In letzter Zeit sind verstärkt Methoden der „lebenden radikalischen“ Polymerisation für die Synthese von Blockcopolymeren in das wissenschaftliche Interesse getreten. Durch Atomfragmentations-Polymerisation sind Pfropf- und Blockpolymere von Styrol, (Meth)Acrylaten, (Meth)Acrylnitril und Dienen durch die Arbeitsgruppe von Matyjaszewski synthetisiert worden [43]. Durch lebende radikalische Synthese gelang Bouix et al. [44] die Synthese von Poly(styrol-*block*-styrenesulfonat)-Amphiphilen, die als polymere Tenside für die Emulsionspolymerisation geeignet sind.

Trotz der breiten Variationsmöglichkeit der maßgeschneiderten Blockcopolymeren durch „lebende“ Polymerisation hat sich die Synthese im größeren Maßstab aufgrund der aufwendigen Synthese bisher nicht durchgesetzt.

Als alternative Methoden für die Synthese von Block- und Pfropfcopolymeren hat sich die sequentielle Polymerisation als vielversprechend erwiesen.

Das mehrstufige Syntheseprinzip besteht darin, daß in einem ersten Polymerisationsschritt ein Polymerblock A aufgebaut wird. Durch chemische Transformation werden an diesem Block A reaktive Zentren geschaffen. Diese Zentren sind der Startpunkt des Kettenwachstums eines zweiten Monomeren zum Block B.

Durch die sequentielle Polymerisation ist die Synthese von Poly(styrol-*block*-ethylenoxid)-Amphiphilen im industriellen Maßstab [45] möglich. Im ersten Schritt der Synthese wird eine durch Endgruppen funktionalisierte Polystyrolkette mittels geregelter radikalischer Polymerisation aufgebaut. Als Kettenregler wird Mercaptoethanol verwendet. Der hydroxy-

terminierte Polystyrolblock kann in der zweiten Stufe durch ringöffnende Polymerisation mit Ethylenoxid zum Blockcopolymer umgesetzt werden.

Die Synthese von Pfropfcopolymeren ist ein weiteres typisches Beispiel für die sequentielle Polymerisation. Besonders intensiv ist die Synthese von Propfcopolymeren mit hydrophobem Rückgrat und Polyethylenoxid-Seitenketten untersucht worden. So ist an Propfcopolymeren mit Hauptketten aus Polystyrol [46,47] oder Polymethylmethacrylat [48] der Einfluß der Seiten- und Hauptkettenlängen sowie der Propfdichte auf die Tenseigenschaften untersucht worden.

Die Darstellung der PEO-Seitenketten-Pfropfpolymeren geht von zwei unterschiedlichen Synthesestrategien aus [9]:

1. Pfropfung von funktionalisierten Polymerblöcken durch ringöffnende Polymerisation von Ethylenoxid,
2. Radikalische Copolymerisation von Polyethylenoxid-Makromeren mit hydrophoben Monomeren.

Der Nachteil der zweiten Methode ist die oft nur geringe Polymerisationsneigung der Makromere. In neueren Syntheseverfahren wird dieses Problem durch Pfropfung von funktionalisierten Polyethylenoxiden auf die Hauptkette umgangen. Beispiele hierfür ist die Pfropfung von aminofunktionellen Polyethylenoxid auf alternierendes Poly(styrol-maleinsäureanhydrid) [49] oder auf Poly(phthalimidoacrylat) [50].

Die Eigenschaften polymerer Tenside sind wesentlich von den funktionellen Gruppen abhängig. Die bisher genannten Syntheseverfahren ermöglichen die Darstellung sehr variabel aufgebauter und funktionalisierter polymerer Emulgatoren. Die unterschiedlichen Polymerisationsmechanismen limitieren jedoch die zur Auswahl stehenden Monomere. Eine alternative Funktionalisierung von Polymeren stellt die polymeranaloge Umsetzung dar. Die polymeranaloge Umsetzung eignet sich ebenfalls für polymere Amphiphile. Die Reaktion wird vorwiegend an Block- oder Pfropfpolymeren durchgeführt. Durch polymeranaloge Reaktion werden strukturelle Gruppen an der Polymerkette erzeugt oder modifiziert. Die Gruppen bedingen ein lyophiles oder lyophobes Verhalten der Blöcke. Kolligative Eigenschaften, die aus dem polymeren Aufbau resultieren bleiben erhalten, da die Molekülarchitektur unverändert bleibt.

Eine sehr häufig durchgeführte polymeranaloge Umsetzung stellt die Verseifung von Poly(Meth)Acrylsäureestern dar. Insbesondere durch Spaltung der leicht hydrolysierbaren tert. Butylester sind Blockpolymere mit Poly(acrylsäure)blöcken gut zugänglich [51].

Kationische Blockpolymere sind durch Quaternisierung von Polyvinylpyridin-Blockcopolymeren durch Lambla et al. synthetisiert worden [52].

Eine polymeranaloge Umsetzung die über eine reaktive Zwischenstufe führt stellt die Epoxidierung von Doppelbindungen dar. Ein typisches Beispiel dafür ist die Epoxidierung von Polybutadien bzw. Doppelbindungen [53]. Die entstehende Oxirangruppe kann leicht mit Nucleophilen unter Ringöffnung reagieren [54].

2.2.4. Polymere Amphiphile durch Polykondensations- und Polyadditionsreaktion

Die durch die genannten Polymerisationsstrategien synthetisierten amphiphilen Block- und Pfropfpolymere besitzen eine hohe chemische und molekulare Einheitlichkeit. Die absoluten und relative Blocklängen sowie die Sequenz der Blöcke und die Molekülgeometrie sind definiert. Aus diesem Grund sind vor allem Blockcopolymere als Modelle für prinzipielle Untersuchungen von wissenschaftlichem Interesse. Der Nachteil ist die aufwendige und im technischen Maßstab schwer beherrschbare Synthese. Einen Ausweg bieten einfach synthetisierbare amphiphile Polykondensate und Polyaddukte. Der guten Verfügbarkeit steht jedoch eine geringere chemische und molekulare Einheitlichkeit und damit ein schwieriges Verständnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen gegenüber.

Amphiphile Polykondensate werden ebenfalls durch Verknüpfung (Kondensation) von unverträglichen Polymerblöcken dargestellt. Ein Beispiel dafür ist die Kondensation von epoxyfunktionellen Polydimethylsiloxan mit carboxyterminierten Polyethylenoxid [55].

Häufiger werden Makrodiole mit Säuren oder Anhydriden zu amphiphilen Polyestern kondensiert. Durch Polykondensation von Polyethylenglykolen mit Sulfoisophthalsäure und Phthalsäureanhydrid synthetisierten Chen und Liu [56] wasserlösliche Polyester mit Tensideigenschaften. Durch Reaktion von hydrophoben Makrodiolen mit Tricarbonsäuren können wasserdispergierbare Polyester mit amphiphilen Eigenschaften erhalten werden [57]. Die Hydrophilierung von ungesättigten Polyestern durch polymeranaloge Umsetzung mit Hydrogensulfit ist von Chen und Tsai [58] untersucht worden. Diese sulfonsäuremodifizierten Polyester besitzen hervorragende Tensideigenschaften.

Eine Alternative bietet die Verwendung der Polyadditionsreaktion als Verknüpfungsmethode für amphiphile Moleküleinheiten. Insbesondere die Isocyanatreaktion ermöglicht die Synthese segmentierter Makromoleküle nach dem Baukastenprinzip.

Amphiphile Polyurethane, mit der Fähigkeit in Wasser eine disperse Phase auszubilden, sind als Bindemittel für Beschichtungen sehr umfangreich beschrieben. Demgegenüber fanden wasserlösliche polymere Tenside auf Polyurethanbasis kaum Beachtung. Eine singuläre

Untersuchung auf diesem Gebiet geht auf Ismail [59] zurück. Der Autor synthetisiert ein wasserlösliches, nichtionisches Polyurethan. Das PUR-Tensid wird auf der Basis von Castoröl (Öl von *Ricinus communis*) dargestellt, daß mit Polyethylenoxiddiolen hydrophiliert wird. Die Verknüpfung erfolgt mit Toluendiisocyanat. Die synthetisierten Polyurethan-Tenside zeigen ausgeprägte oberflächenaktive Eigenschaften. Ismail konnte durch Messung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Konzentration für diese Tenside das Vorhandensein einer kritischen Micellbildungskonzentration (CMC) nachweisen. Der Übergang von der molekulardispersen zur micellaren Phase erfolgt aufgrund der höheren Molmasse gegenüber niedermolekularen Tensiden bei vergleichsweise niedrigen Konzentration. Die Polyurethan-Tenside zeigen eine ausgeprägte grenzflächen-aktive Eigenschaften, wie Schaumbildung, Benetzung und die Fähigkeit zur Bildung von Emulsionen mit Paraffinöl. Leider wurde in der Arbeit nicht die Eignung der Polyurethan-Tenside als Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation untersucht, was aufgrund der kolloidchemischen Eigenschaften vielversprechend erscheint.

Huang et al. [60] beschreiben die Verwendung eines anionisch modifizierten Polyurethans als polymeren Dispergator für Titanoxidpigmente. Die Autoren synthetisieren verschiedene mit Carboxylgruppen und Polyethylenoxid modifizierte Polyesterurethane und können die Wirksamkeit für die Stabilisierung der Pigmente in wäßriger Phase aufgrund der grenzflächenaktiven Verhaltens nachweisen.

2.3. Polymerisation in heterogener Phase

2.3.1. Einleitung

Für die Herstellung wäßriger Polymerdispersionen werden zwei grundsätzliche Syntheseprinzipien angewandt. Zum ist dies die direkte Dispergierung eines Polymers bzw. einer Polymerlösung in wäßriger Phase. Solche Dispersionen werden als Sekundärdispersionen bezeichnet. Die kolloidale Stabilisierung der Partikel erfolgt entweder durch zugesetzte Tenside oder durch funktionelle Gruppen am Polymer. Das Polymer wird in einem der Dispergierung vorgelagerten Syntheseschritt zumeist als Lösung hergestellt. Nachteilig ist die Abtrennung des Lösungsmittels nach dem Dispergierschritt. Außerdem sind häufig spezielle Dispergieraggregate erforderlich, um die für die Zerteilung der dispersen Phase erforderliche Energie aufzubringen.

Der zweite Weg synthetisiert das Polymers direkt in disperser Phase. Die Synthese und die Dispergierung sind unmittelbar miteinander verbunden. Solche Dispersionen werden als Primärdispersionen bezeichnet. Die Polymerisation startet entweder einphasig oder als zweiphasiges System in dem das Monomer als disperse Phase vorliegt und durch Polymerisation direkt in Latexpartikel überführt wird. Die Durchmesser der synthetisierten Partikel betragen dabei je nach dem Polymerisationsverfahren zwischen 20 nm bis 2 mm.

Die Terminologie der heterophasigen Polymerisation mit einer fluiden Trägerphase wird von Arshady [61] in vier grundsätzliche Verfahren eingeteilt. Dies sind im einzelnen Suspensions-, Emulsions-, Dispersions- und Fällungspolymerisation.

Die Begriffe sind nicht mit den allgemein in der Kolloidchemie verwendeten Definitionen disperser Systeme identisch und werden in der Literatur nicht immer konsequent verwendet.

Die Einordnung der Verfahren erfolgt auf der Basis charakteristischer Kriterien [61]:

1. Initialer Zustand des Systems zu Beginn der Polymerisation,
2. Kinetik der Polymerisation,
3. Mechanismus der Partikelbildung und
4. Größe und Form der Latexpartikel.

Den wichtigsten Faktor für die Klassifizierung mehrphasiger Polymerisationen stellt die Reaktionskinetik dar, da sich insbesondere die Partikelgrößenbereiche überschneiden. Andererseits beeinflusst oftmals die Partikelgröße die Kinetik der Polymerisation entscheidend und dient als Anhaltspunkt für die Zuordnung des Systems.

Die Reaktion in mehrphasigen Systemen wird vor allem durch Transportvorgänge zwischen den Phasen und innerhalb der Phasen bestimmt. Die Polymerisation in disperser Phase unterscheidet sich daher prinzipiell von der Masse- bzw. Lösungspolymerisation. Durch die Kompartimentalisierung der Reaktionsmasse in einzelne Mikroreaktoren ergeben sich für die heterophasige Polymerisation gegenüber der Polymerisation in homogener Phase wesentliche Besonderheiten.

Besonderheiten des Polymerisationsprozesses sind:

- Das Reaktionsmedium weist über den gesamten Umsatzbereich eine niedrige von der molekularen Masse des Polymers unabhängige Viskosität auf, wodurch die Wärmeübergangszahl größer als für die Masse- oder Lösungspolymerisation ist.
- Durch die geringe Partikelgröße wird die Reaktionstemperatur von der Temperatur der Trägerphase bestimmt. Temperaturgradienten zwischen der dispersen und kontinuierlichen Phase sind vernachlässigbar.
- Die geringe Viskosität sowie die große Phasengrenzfläche behindert den Stofftransport vergleichsweise wenig.
- Das Polymerisat liegt lösungsmittelfrei als Latex oder Perlen vor und ist somit für die Weiterverarbeitung gut handhabbar.
- Das Polymer ist meist durch Emulgator und Initiatorreste verunreinigt.

2.3.2. *Suspensionspolymerisation*

Die Suspensionspolymerisation startet in einem zweiphasigen Zustand, bei dem das wasser-unlösliche Monomer durch Rühren als disperse Tröpfchenphase gehalten wird. Die Monomertröpfchen werden durch Zusatz von Schutzkolloiden stabilisiert. Als solche sind vorwiegend synthetische oder natürliche wasserlösliche Polymere, wie Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylalkohol (PVA) oder Stärke- und Cellulosederivate, geeignet. Die disperse Phase wird dabei aufgrund sterischer Effekte stabilisiert. Eine Besonderheit stellen die „pickering“-Stabilisatoren dar. Als solche werden schwerlösliche anorganische Salze, wie Talkum, Phosphate oder Sulfate, eingesetzt. Diese stabilisieren die disperse Phase durch Ausbildung einer Hülle um die Monomertröpfchen. Die gebildete Schale verhindert die Koaleszenz zwischen kollidierenden Tröpfchen. Verantwortlich dafür sind Benetzungseffekte.

Die Monomertröpfchen werden durch Initiierung mit einem monomerlöslichen Initiator zu Partikeln polymerisiert. Die Größe der Polymerperlen ist direkt der Größe der Monomertröpfchen proportional. Die Durchmesser der Polymerpartikel betragen typischerweise 20 µm bis 2 mm

Die Tröpfchengröße und damit die Größe der Polymerpartikel wird von den Prozeßbedingungen kontrolliert. Einen wesentlichen Einfluß üben die Rührgeschwindigkeit, die Geometrie des Rührwerks, die Viskosität der kontinuierlichen bzw. dispersen Phase und die Stabilisatorkonzentration aus. Die mittleren Durchmesser können mit Hilfe empirischer Gleichungen beschrieben werden [62]. Die Verteilung der Partikeldurchmesser wird durch die Strömungsverhältnisse innerhalb des Reaktionsraums beeinflusst. Eine turbulente Strömung führt beispielsweise zu sehr uneinheitlichen Durchmessern.

Die Kinetik der Polymerisation entspricht weitgehend der Massepolymerisation. Der Vorteil der Suspensionspolymerisation gegenüber der Massepolymerisation besteht in der großen spezifischen Phasengrenzfläche und in der geringen Viskosität, die für disperse Systeme prinzipiell von der kontinuierlichen Phase bestimmt wird. Die große Grenzfläche und die geringe Viskosität ermöglichen einen guten Wärmeaustausch, so daß die Reaktionswärme wirkungsvoll abgeführt werden kann und mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute polymerisiert werden kann.

Die Morphologie der Polymerpartikel korreliert vor allem mit dem Lösungsverhalten der Monomer/Polymerphase [63]. Im Falle der Löslichkeit bzw. Quellbarkeit des Polymers im Monomer werden homogene Partikel mit einer glatten Oberfläche erhalten. Die Unlöslichkeit des Polymers führt zu porösen Partikeln mit einer rauen Oberfläche. Letzteres wird vor allem für die Synthese von Ionenaustauscher genutzt.

Ein Nachteil der Suspensionspolymerisation besteht darin, daß die Stabilisatoren häufig in einem der Polymerisation nachfolgenden Schritt abgetrennt werden müssen. Häufig gelingt

die Abtrennung nur unvollständig, wodurch die Eigenschaften des Polymers negativ beeinflusst werden können.

2.3.3. Emulsionspolymerisation

Die Emulsionspolymerisation stellt die mit Abstand wichtigste Polymerisation in wässriger Phase dar, da für viele Anwendungszwecke wie Lacke, Papierbeschichtungen, Klebstoffe oder Imprägnierungen der feinteilige Polymerlatex eine ideale Anwendungsform ist.

Die klassische Emulsionspolymerisation geht von einem Reaktionsgemisch aus schwerlöslichen Monomeren, einem Tensid als Emulgator und Initiator in wässriger Phase aus. Die Monomere werden mit Hilfe des Tensids in der kontinuierlichen Phase emulgiert. Ein Teil des Monomers liegt in solubilisiert in Form von Micellen (5-10 nm) vor, während der andere Teil Tröpfchen (1-10 µm) bildet. Das Reaktionsmedium zu Beginn der Polymerisation ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Durch radikalische Polymerisation mit einem wasserlöslichen Initiator wird die Emulsion in eine stabile Dispersion von Latexpartikeln überführt. Die Durchmesser der Latexpartikel liegen in der Größenordnung von 50-300 nm. Der Mechanismus der Partikelbildung und das Wachstum der Latexpartikel sind stark von den jeweiligen Systemparametern abhängig [64].

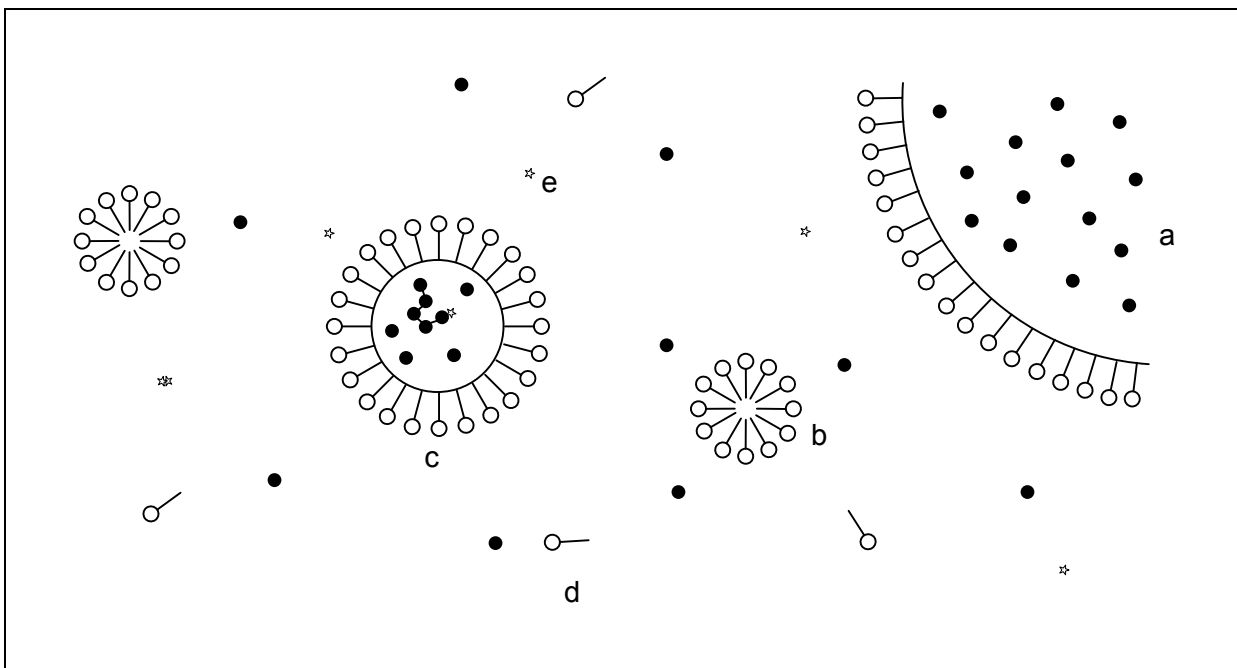


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Emulsionspolymerisation (Startphase)
a: Monometropfen, b: Micellen, c: Latexpartikel, d: Tensidmolekel, e: Radikal

Die Theorie der Emulsionspolymerisation geht von der Polymerisation der Monomeren in den Latexpartikeln aus, wobei vorausgesetzt wird, daß jedes Latexpartikel einen separaten Reaktionsraum bildet. Innerhalb des Partikels gelten dann die kinetischen Gesetze der

radikalischen Massepolymerisation. Die Polymerisation innerhalb der Latexpartikel als einzelne Reaktoren führt durch die Einschränkung der Reaktionsmöglichkeit der Radikale zu einer hohen Gesamtradikalkonzentration. Dadurch sind die Polymerisationsgeschwindigkeit und die molekulare Masse des synthetisierten Polymers für die Emulsionspolymerisation größer als für die Masse- oder Lösungspolymerisation.

Das heute vorrangig verwendete Modell zur qualitativen Beschreibung der Emulsionspolymerisation wurde von Harkins [65] in den vierziger Jahren vorgeschlagen. Die Polymerisation wird demnach in drei Phasen eingeteilt:

Phase I	Teilchenbildung (Nukleierung)
Phase II	Teilchenwachstum
Phase III	Monomerverarmung

Die Teilchenbildung beginnt mit dem Zerfall des Initiators und der Bildung von Radikalen innerhalb der wäßrigen Phase. Aufgrund der wesentlich höheren Anzahl von Micellen (10^{21} l^{-1}) gegenüber den Monomertropfen (10^{14} l^{-1}) trifft ein freies Radikal praktisch nur mit einer Micelle zusammen, so daß die Initiierung von Monomertröpfchen vernachlässigbar ist. Als Folge der Initiierung wird ein Teil der Micellen zu Latexpartikeln polymerisiert. In die wachsenden Latexpartikel diffundiert Monomer über die Wasserphase aus dem Tropfenreservoir nach. Ursache dafür ist das thermodynamische Gleichgewicht zwischen der Quellungs- und Grenzflächenenergie [66]. Die wachsenden Latexpartikel adsorbieren freie Tensidmoleküle, wodurch deren Konzentration unter die CMC sinkt und keine neuen Partikel gebildet werden können. Die Emulsionspolymerisation geht an diesem Punkt in Phase II über. Während der Wachstumsperiode bleibt die Partikelanzahl unverändert. Der Verbrauch des Monomers wird durch Diffusion aus dem Depot kompensiert, so daß die Monomerkonzentration innerhalb der wachsenden Latexpartikel konstant ist. In dieser Periode ist die Polymerisation stationär.

In der Monomerverarmungsphase (Phase III) sind die Monomertropfen aufgebraucht. Die Monomerkonzentration innerhalb der Latexpartikel sinkt mit zunehmenden Umsatz ab. Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit fällt bezüglich der Konzentration an Monomer nach erster Ordnung ab. Der Anstieg der Viskosität innerhalb der Latexpartikel führt durch die Behinderung der Kettenbeweglichkeit zu einer Verringerung der Geschwindigkeit des Kettenabbruchs, deren Folge ein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit ist. Dieses Verhalten ist als Gel- oder Trommsdorf-Norrish-Effekt für die Massepolymerisation bekannt.

Erste quantitative Ansätze der Beschreibung der Emulsionspolymerisation stammen von Smith und Ewart [67]. Der Ansatz faßt die Latexpartikel als einzelne Reaktionsräume auf und formuliert die Radikalpopulationsbilanz. Das Modell basiert auf den kinetischen Gesetzen der Polymerisation in Masse und berücksichtigt die Kompartimentalisierung der Reaktionsmasse in Mikroreaktoren.

Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit r_{Br} wird durch Gleichung 2.3 ausgedrückt. Das Modell betrachtet die Phase II der Polymerisation mit einer konstanten Anzahl von Latexpartikeln.

$$r_{Br} = \frac{k_p c_{M,LT} N_p \bar{n}}{N_A V_R} \quad (2.3)$$

k_p gibt die Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion an, N_p die Anzahl der Latexpartikel, $c_{M,LT}$ die Monomerkonzentration innerhalb der Latexpartikel, \bar{n} die mittlere Radikalanzahl pro Latexpartikel, N_A steht für die Avogadro-Konstante und V_R berücksichtigt das Reaktionsvolumen.

Die mittlere Radikalanzahl pro Latexpartikel \bar{n} kann über die Radikalpopulation bilanziert werden. Voraussetzung dafür ist die Berücksichtigung des Radikaleintritts, -austritts und -abbruchs. In Abbildung 2.5 ist der Verlauf der Polymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Reaktionszeit dargestellt.

Die analytische Lösung der Radikalpopulationsbilanz wurde von Stockmayer [68] aufgestellt

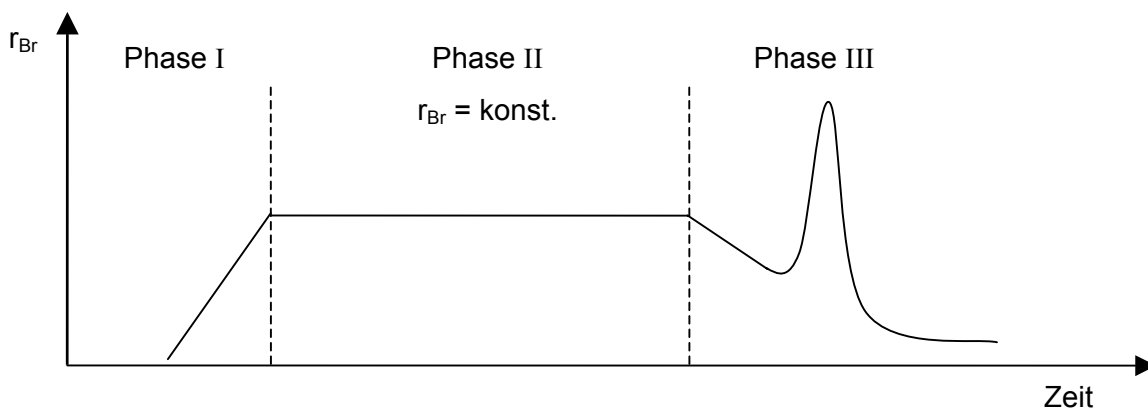


Abb. 2.5: Verlauf der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

und von O'Toole [69] präzisiert. Die Ansätze zur Bilanzierung der Radikalpopulation sind aufgrund experimenteller Daten und theoretischer Überlegungen erweitert worden [70,71].

Insbesondere wiesen die experimentellen Befunde darauf hin, daß die Desorption von Radikalen aus dem Latexpartikel einen nicht vernachlässigbaren Einfluß ausübt. Durch Einführung des „fate“-Parameters α wurde diesem Umstand Rechnung getragen [72]. Der Parameter berücksichtigt, daß desorbierte Radikale in der wäßrigen Phase mit anderen Radikalen terminieren oder erneut von einem Latexteilchen absorbiert werden können. Der Wert des „fate“-Parameter ist von der jeweiligen Monomer/Initiator-Kombination abhängig und für einige Systeme bekannt.

Für die Berechnung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit r_{Br} in Gleichung 2.3 wird die Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums k_p benötigt. Die Wachstumskonstante wird neben der chemischen Reaktivität von den Diffusionskoeffizienten der wachsenden Polymerkette und der Monormoleküle beeinflusst. Mit steigendem Umsatz wird die Viskosität innerhalb der Latexpartikel erhöht, so daß die Diffusion der Monomere an die aktiven Kettenenden behindert wird. Bei hohen Umsätzen $X > 0.9$ wird eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstante beobachtet [73]. Die damit verbundene Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit wird als Glaseffekt bezeichnet.

Die Radikalabbruchreaktion wird ebenfalls vom Umsatz beeinflusst. Der Radikalabbruch ist durch die Diffusion der Polymerketten und der chemische Reaktion der Kettenenden gekennzeichnet. Die Abbruchreaktion ist bedingt durch die hohe Geschwindigkeit der Radikalreaktion diffusionskontrolliert. Der Diffusionskoeffizient der Radikale ist von der Viskosität des Polymers sowie der molekularen Masse der Radikale abhängig. Durch die Zunahme der Viskosität mit steigendem Umsatz wird die Abbruchkonstante für hohe Umsätze erniedrigt. Die Verringerung der Abbruchkonstante bei hohen Umsätzen ist Ursache für das Einsetzen des Geleffektes.

Die Emulsionspolymerisation bietet die interessante Möglichkeit der Synthese von mehrkomponentigen Polymerpartikeln [74]. Die Partikel werden in einem mehrstufigen Polymerisationsprozeß mit unterschiedlichen Monomeren synthetisiert. Die Partikel können entweder eine diskrete Änderung oder einen kontinuierlichen Gradienten der Zusammensetzung der Polymerphasen aufweisen. Als ideale Morphologie einer zweistufigen Polymerisation gilt die Kern-Schale-Struktur, die insbesondere für Schlagzähmodifizierer und Beschichtungen Interesse finden.

Die Morphologie mehrkomponentiger Polymerpartikel entspricht idealerweise dem Zustand der niedrigsten Grenzflächenenergie [75]. Eine besondere Bedeutung kommt der Grenzflächenspannung der Polymerphasen zu. Die Minimierung der Energie führt dazu, daß eine Partikelmorphologie mit dem hydrophileren Polymer als Schale und dem hydrophoberen Polymer im Kern thermodynamisch bevorzugt sind. Durch Ausnutzung kinetischer Faktoren

sind auch energetisch ungünstige Morphologien zugänglich. Die wesentlichen Parameter für die Bildung unterschiedlicher Strukturen sind:

- Hydrophile Eigenschaften der Monomere und Polymere [76],
- Art der Monomerdosierung [77],
- Hydrophilie des Initiator [78],
- Verträglichkeit der Polymerphasen und das Phasenverhältnis [79] sowie
- Vernetzung der Polymerphasen [80].

Einen Spezialfall der Emulsionspolymerisation stellt die Polymerisation in Mikroemulsion dar. Durch diese sind Polymerpartikel in einem Größenbereich von $5\text{ nm} < D < 50\text{ nm}$ mit einer sehr engen Größenverteilung synthetisierbar [81]. Die Bildung der klassischen Mikroemulsion wurde zuerst von Schulman et al. [82] als ein spontaner Prozeß beschrieben und führt zu thermodynamisch stabilen dispersen Systemen. Für die Mikroemulsionspolymerisation werden entweder reine Tenside oder Kombinationen eines Tensids mit einem schwerlöslichen Cotensid eingesetzt. Im Gegensatz zur klassischen Emulsionspolymerisation sind für die Mikroemulsionspolymerisation nur wenige Tenside geeignet [83]. Eine größere Variationsmöglichkeit bietet die Kombination von Tensid und Cotensid. Atik et al. [84] synthetisierten vernetzte Partikel mit Durchmessern von 33 nm unter Verwendung Cetyltrimethylammoniumbromid als Tensid und Hexanol als Cotensid. Als Comonomere wurden Styrol und Divinylbenzol verwendet. Eine Alternative ist die von Vanderhoff et al. [85] beschriebene Verwendung einer Tensid/Cotensid-Mischung aus Natriumdodecylsulfat und Pentanol.

Die Polymerisation findet bevorzugt in den stabilisierten Monomertröpfchen statt, so daß die Anzahl der gebildeten Latexpartikel nahezu der Anzahl initialer Tröpfchen entspricht. Damit unterscheidet sich die Kinetik der Polymerisation in Mikroemulsion von der klassischen Emulsionspolymerisation. Eine direkte Folge der hohen spezifischen Partikelanzahl der Mikroemulsion ist die hohe Polymerisationsgeschwindigkeit. Ein entscheidender Nachteil der Mikroemulsionspolymerisation ist die gegenüber der Emulsionspolymerisation ungleich höhere Tensidkonzentration. Nach Antonietti et al. [86] beträgt der typische Tensidgehalt für die Mikroemulsionspolymerisation ca. $1 - 3\text{ g}_{\text{Tensid}}/\text{g}_{\text{Polymer}}$.

Ein weiteres der Emulsionspolymerisation verwandtes System ist die Miniemulsionspolymerisation. Miniemulsionen stellen durch Tensid/Cotensid-Kombinationen stabilisierte Monomertröpfchen dar, die unter der Einwirkung sehr starker Scherkräfte gebildet werden. Im Gegensatz zu Mikroemulsionen sind Miniemulsion thermodynamisch instabil. Als Cotenside werden entweder Kohlenwasserstoffe (Hexadecan [87]) oder längerkettige

Alkohole (Dodecanol [88]) eingesetzt. Die in der wäßrigen Phase nahezu unlöslichen Cotenside reduzieren die als Oswald-Reifung bezeichnete Diffusion des Monomers von kleineren zu größeren Tropfen [89], wodurch Miniemulsionen über einen Zeitraum von einigen Wochen bis Monaten stabil sind [90]. Im Falle der längerkettigen Alkohole wird die Bildung von Tensid/Cotensid-Komplexen diskutiert, die die Koaleszenz von kollidierenden Tropfen behindern [91].

Durch Miniemulsionen sind Latices mit Partikelgrößen von $50 > D > 500$ nm synthetisierbar. Die Größe der Monomertröpfchen und damit der Latexpartikel wird entscheidend von der durch die Scherung in die Präemulsion eingetragene Energie beeinflusst.

Die Polymerisation findet analog der Mikroemulsionspolymerisation in den durch die Tensid/Cotensid stabilisierten Monomertröpfchen statt. Der Mechanismus der Partikelbildung, das Partikelwachstum sowie der Einfluß der Initiatorkonzentration ist von Miller et al. [92] ausführlich untersucht worden.

2.3.4. Dispersionspolymerisation

Für die Dispersionspolymerisation ist sowohl das Monomer als auch der Initiator in der fluiden Trägerphase löslich. Das synthetisierte Polymer ist dagegen vollkommen unlöslich. Die Polymerisation wird in homogener Phase gestartet. Die initiierten Radikale reagieren mit Monomermolekülen in der kontinuierlichen Phase zu Makroradikalen. Nach Erreichen eines kritischen Polymerisationsgrades fallen die Makromoleküle aus und bilden die Keime für die entstehenden Polymerpartikel. Der Polymerisationsprozeß führt zu Partikeln mit Durchmessern von $0.1 - 10 \mu\text{m}$. Die Verteilung der Partikeldurchmesser konnte von Corner [93] durch die Verwendung eines Surfmers gesteuert werden, wodurch monodisperse Partikel im Mikronbereich synthetisiert werden konnten. Durch Zusatz von Schutzkolloiden wird allgemein die Koagulation von Polymerpartikeln verhindert. Als solche sind Polymere und Oligomere mit einer geringen Löslichkeit und einer Affinität zu den Polymerpartikeln geeignet. Diese werden auf der Partikeloberfläche adsorbiert und sind für die „sterische Stabilisierung“ der dispersen Phase verantwortlich. Als Reaktionsmedien werden meist Kohlenwasserstoffe [94] oder $\text{C}_1\text{-C}_5$ Alkohole bzw. Alkohol/Wasser-Mischungen [95] verwendet. Als Schutzkolloide für die Polymerisation in polaren Reaktionsmedien wurden Polymere mit polaren Gruppen, wie Poly(vinylpyrrolidon) oder Poly(vinylalkohol) beschrieben [96]. Als effizientere Stabilisatoren haben sich amphiphile Blockcopolymere [97] und Makromonomere [98] erwiesen. Lyophile Makromonomere sind hochmolekularen Polymeren in der Wirkung als Stabilisatoren überlegen und führen bei gleicher Konzentration zu geringeren Partikelgrößen [99]. Die Partikelgröße hängt von verschiedenen Parametern, wie der Reaktionstemperatur, der Monomer- Initiator- und Stabilisatorkonzentration sowie stark vom Löslichkeitsverhalten des Reaktionsmediums ab. Generell konnten verschiedene

Autoren, wie für die Emulsionspolymerisation, eine Abnahme der Partikelgröße mit steigender Stabilisatorkonzentration beobachtet [100,101].

Modelle für die Berechnung der Partikelgrößen wurden z.B. von Paine [102] und Winnik [100] aufgestellt. Die Dispersionspolymerisation ist aber im Vergleich zur Emulsionspolymerisation sehr stark von den jeweiligen Reaktionsparametern abhängig, so daß in der Literatur oft konträre Beobachtungen zu finden sind. Insbesondere die Verwendung von Makromeren und Surfmeren als Stabilisatoren unterscheidet sich von den konventionellen Polymerstabilisatoren und beeinflusst entscheidend den Reaktionsmechanismus. Dies kann als Ursache für das Fehlen eines allgemein anwendbaren Modells für die Dispersionspolymerisation angenommen werden.

2.3.5. Fällungspolymerisation

Die Fällungspolymerisation startet, analog der Dispersionspolymerisation, einphasig. Die Makroradikale fallen nach Erreichen eines kritischen Polymerisationsgrades aus. Das Polymer ist weder im Monomer bzw. Reaktionsmedium löslich oder quellbar, so daß die Initiierung und Polymerisation ausschließlich in homogener Phase ablaufen. Die Partikelbildung findet fortwährend statt, wobei die nukleierten Keime zu größeren Polymerpartikeln agglomerieren. Die Partikel weisen deshalb eine vergleichsweise breite Größenverteilung sowie eine irreguläre, fraktale Form auf [103].

Der Übergang zwischen Dispersions- und Fällungspolymerisation ist fließend. Das wichtigste Unterscheidungsmerkmal ist die Unlöslichkeit des Polymers im Reaktionsmedium, da davon der Mechanismus der Partikelbildung abhängt [104]. Durch Verwendung von Stabilisatoren läßt sich eine engere Partikelgrößenverteilung erreichen. Die Partikelform bleibt bedingt durch die Koagulation der Kerne irregulär.

2.4. Amphiphile Polyurethane

2.4.1. Einleitung

Polyurethane sind Polymere, die als charakteristisches Strukturelement Urethan- und/oder Harnstoff-Bindungen enthalten [105]. Sie neigen aufgrund der Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den NH-Donorgruppen der Urethanbindung und den Carbonyl-Akzeptorgruppen zu einer Mikrophasenseparation [106]. Die Urethangruppen assoziieren dabei zu Hartsegmenten, die in einer Matrix aus unpolaren Weichsegmenten dispergiert sind. Die Phasenseparation im mikroskopischen Bereich ist für die besonderen Eigenschaften, wie eine hervorragende mechanische und chemische Beständigkeit oder das ausgezeichnete Härte-Elastizitäts-Verhältnis von Polyurethanen, verantwortlich. Diese für Polymere einzigartigen Festkörpereigenschaften prädestinieren Polyurethane für den Einsatz als Elastomere z.B. Schaumstoffe und Elastomerfasern und in hochwertigen Beschichtungen und Klebstoffen.

Polyurethane sind allgemein durch Polyaddition von Diisocyanaten mit difunktionellen H-aciden Verbindungen zugänglich. Die Urethangruppe wird durch Reaktion von hydroxyfunktionellen Verbindungen mit Isocyanat erhalten. Die Reaktion ist spontan und quantitativ und eignet sich daher für die Synthese von Makromolekülen. Als weitere H-funktionelle mit Isocyanat reaktive Stoffklasse haben vor allem primäre und sekundäre Amine Bedeutung. Als Strukturelement resultiert die Harnstoffbindung. Amine sind durch ihre größere Basizität wesentlich reaktiver als die Hydroxyfunktion. Der Reaktionen von Isocyanat mit anderen Gruppen wie mit der Carboxylgruppe zur amidischen Bindung kommt unter dem Aspekt der Synthese von thermoplastischen Polyurethanen vergleichsweise geringere Bedeutung zu.

Polyurethane für den Einsatz als Thermoplaste, wie Formkörper, Schaumstoffe oder Fasern, werden aus Diisocyanaten, makromolekularen Diolen (Polyole) bzw. Diaminen und niedermolekularen Diaminen synthetisiert. Die Voraussetzung für die Mikrophasenseparation ist ein hinreichender Polaritätsunterschied zwischen den Hart- und Weichsegmenten. Als Faktoren, die die Separation der Mikrophasen beeinflussen, sind der Typ und die Symmetrie des Diisocyanats, die Polarität und die molekulare Masse des Polyols und der Gehalt an ionischen Gruppen und Urethangruppen untersucht worden [107]. Die oligomeren Polyole bilden amorphe Weichsegmente aus. Als geeignete Polyole werden hydroxyterminierte Diole, wie Polyester, Polyether, Polycarbonate oder Oligo(meth)acrylate, eingesetzt. Die Urethan- und insbesondere Harnstoffgruppen assoziieren zu Hartsegmenten und bewirken aufgrund ihrer Polarität eine Unverträglichkeit mit den unpolaren Weichsegmenten. Die Weichsegmente sind meist zugleich die hydrophoben Molekülsequenzen. Eine Ausnahme stellen Polyethylenoxide bzw. Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid dar, die hydrophile Eigenschaften haben.

Die amphiphilen Eigenschaften der Polyurethane werden durch die Balance hydrophober und hydrophiler Segmente eingestellt. Hydrophile Zentren werden durch mit Säure- oder Amingruppen funktionalisierte Bausteine oder hydrophile Polyalkylenoxide eingeführt. Durch deren kovalente Verknüpfung mit oligomeren hydrophoben Bausteinen ist eine segmentierte Molekülarchitektur als eine wesentliche Voraussetzung für Grenzflächenaktivität verwirklicht.

Die Verwendung von Polyurethanen in Beschichtungssystemen wird allgemein nach der Formulierung in konventionelle Systeme, Pulverlacke und wasserbasierende Systeme eingeteilt. Konventionelle Systeme verlieren aufgrund der Lösemittlemission an Bedeutung und werden zunehmend durch festkörperreiche Systeme, Pulver- und Wasserlacke ersetzt. Insbesondere der Wasserlacktechnologie kommt als Alternative zu konventionellen Lacken wachsende Bedeutung zu. Als Bindemittel für wäßrige Lacksysteme werden vorwiegend Polymerkolloide eingesetzt. Der Vorteil gegenüber Polymerlösungen besteht darin, daß die Viskosität und das Fließverhalten von der molekularen Masse des Polymers nicht abhängig sind [108]. Prinzipiell ist die Molmasse beliebig hoch, bis zur vollständigen Vernetzung der diskreten Partikel einstellbar. In konventionellen Systemen, die als Lösung vorliegen ist die molekulare Masse des Polymers durch den exponentiellen Anstieg der Viskosität limitiert.

2.4.2. Synthese amphiphiler Polyurethane

Als erste Synthese wäßriger Polyurethansysteme gelten die von Schlack [109] in den vierziger Jahren durchgeführten Versuche zur Umsetzung von Diisocyanaten mit Diaminen in wäßriger Phase in Gegenwart von Emulgatoren und Schutzkolloiden.

Die wesentlichen chemischen und technologischen Grundlagen wäßriger Polyurethan-Dispersionen gehen auf Dieterich [110] in den sechziger Jahren zurück.

Für die Synthese wäßriger PUR-Dispersionen sind zwei grundsätzliche Verfahren bekannt. Zum einen werden Polyurethan-Dispersionen durch Verwendung von externen niedermolekularen Tensiden oder Schutzkolloiden im Emulgator/Scherkraft-Verfahren [111] hergestellt. Für diese Technologie wird ein hydrophobes, isocyanatterminierte Polyurethan-Präpolymer oder dessen organische Lösung unter der Wirkung von Scherkräften in einer wäßrigen, emulgatorhaltigen Phase dispergiert. Durch Kettenverlängerungsmittel wird die molekulare Masse des Polyurethans während oder nach der Emulgierung erhöht und das eigentliche hochmolekulare Polyurethan aufgebaut. Die Größe der Dispersionspartikel ist vor allem durch die Scherkraft und die Emulgatorkonzentration beeinflussbar. Der Nachteil emulgatorhaltiger Dispersionen ist die negative Wirkung des Emulgators auf die Filmeigenschaften, die eine Anwendung als hochwertige Beschichtungen erschwert.

Als Emulgatoren für die kolloidale Stabilisierung der dispersen Polyurethanphase können ionogene und nichtionogene Tenside verwendet werden. Als niedermolekulare ionogene

Emulgatoren werden vor allem Salze von Fettalkylsäuren, Fettalkylsulfate und -sulfonate [112] eingesetzt. Nichtionogenen Emulgatoren sind meist Ethylenoxid-Fettalkohol- oder Ethylenoxid-Alkylphenol-Addukte [113].

Die wesentlich größere Bedeutung besitzen emulgatorfreie, selbstemulgierende Polyurethan-Systeme. Der Vorteil solcher Dispersionen gegenüber konventionellen Systemen besteht in den guten adhäsiven Eigenschaften, der Umweltverträglichkeit und charakteristischen rheologischen Besonderheiten, wie das Auftreten einer Fließgrenze, ein strukturviskoses Verhalten und Thixotropie [114].

Voraussetzung für die Fähigkeit zur Selbstemulgierung ist die hydrophile Modifizierung der Polymerketten. Bräuer und Möbus [115] kamen durch Auswertung einer Recherche von Schutzrechten zu dem Ergebnis, daß etwa 86 % aller kommerziell verwendeten Polyurethan-Dispersionen auf selbstemulgierende Systeme zurückgehen. Weiterhin untergliederten die Autoren [116] die Herstellung selbstemulgierender Polyurethane nach zwei wesentlichen Gesichtspunkten:

A. Die Art der Funktionalisierung durch hydrophile Zentren:

1. Verwendung von niedermolekularen, ionischen Kettenverlängerern – elektrostatische Stabilisierung,
2. Modifizierung mit nichtionischen, hydrophilen Gruppen, wie Polyethylenoxid – sterische Stabilisierung,
3. Einsatz von ionogenen Kettenverlängerer und hydrophiler nichtionischer Gruppen – elektrosterische Stabilisierung,
4. Verwendung von ionogenen, vormodifizierten OH- bzw. NCO-Komponenten,
5. Chemische Reaktion an Polyurethankette, z.B. Umsetzung mit Natriumbisulfit, Schwefelsäure, Sultonen bzw. Pfropfung des Präpolymeren bzw. der PUR-Kette.

B. Die technologischen Besonderheiten der Dispersionsdarstellung:

1. Acetonverfahren,
2. Präpolymer-Ionomermischverfahren,
3. Schmelzdispergiervorgang mit Formaldehydverlängerung,
4. Feststoff-Spontandispergier-Verfahren,
5. Ketamin-Ketazin-Verfahren.

Die hydrophile Modifizierung mit ionogenen Gruppen besitzt die größte Bedeutung für die Synthese amphiphiler Polyurethane. Ionogene Zentren werden durch Salzbildung in ionische Gruppen überführt und stabilisieren die Dispersionspartikel durch elektrostatische

Wechselwirkungen. Die elektrostatische Stabilisierung der dispersen Polymerphase erweist sich als besonders effizient. Zusätzlich begünstigen die starken Polaritätsunterschiede zwischen den ionischen Gruppen und der Polymerkette die Mikrophasenseparation mit der Bildung von ionischen Hartsegmenten innerhalb der polymeren Matrix. Die starken ionischen Wechselwirkungen wirken als physikalische Vernetzungspunkte, wodurch die Materialeigenschaften ionogener Polyurethane gegenüber nichtionogenen entscheidend verändert werden [117,118]. Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den NH-Donorgruppen und Carboxylatgruppen sind gegenüber denen mit Carbonyl-Akzeptor um den Faktor 1.3 stärker [119]. Zusätzlich begünstigen ionische Gruppen die Separation zwischen den Hart- und Weichsegmenten [120]. Chen und Chan [121] konnten in einer Untersuchung nachweisen, daß durch ionische Zentren die Ordnung innerhalb der Hartsegmente zunimmt und die Kohäsionskräfte ansteigen.

Ionisch modifizierte Polyurethane können durch die Verwendung niedermolekularer Bausteine mit ionogenen Gruppen, wie Carboxyl- [122], Sulfonat- [123] oder tertiären Aminfunktionen [108], in das Polymerrückgrat eingeführt werden. Dafür werden meist Diole oder Diamine mit ionogenen Gruppen und NCO-terminierte Präpolymere umgesetzt. Die größte Bedeutung für die Darstellung von anionischen Polyurethan-Dispersionen besitzt die Funktionalisierung mit Carboxylgruppen. Der Vorteil der Carboxyl- gegenüber Sulfonat- oder Phosphatgruppen besteht in der geringen Säurestärke. Erst durch Neutralisation wird die ionische Carboxylatgruppe gebildet und hinreichend hydrophil. Eine Verwendung von flüchtigen Neutralisationsmitteln, wie tertiäre Amine, ermöglicht eine reversible Salzbildung, so daß durch Einbrennen bei hohen Temperaturen die Carboxylgruppe regeneriert wird. Damit wird die Hydrophilie von aus Polyurethan-Dispersionen gebildeten Filme erniedrigt und die hydrolytische Stabilität der gebildeten Filme verbessert. Weiterhin ist die Carboxylgruppe mit einer Reihe von Stoffklassen reaktiv, so daß eine Vernetzung der Filme möglich ist. Beispiele hierfür ist die Reaktion mit Carbodiimiden, Epoxiden oder Aziridinen [124].

Analog zu den anionischen Polyurethanen ist eine hydrophile Modifizierung mit kationischen Gruppen möglich. Für die kationische Modifizierung von Polyurethanen sind Ammonium-, Phosphonium- und tertiäre Sulfoniumgruppen geeignet. Die herausragende Bedeutung besitzt die Modifizierung mit Ammoniumgruppen. Tertiäre Aminogruppen können analog den anionischen Gruppen durch geeignete Diol- oder Polyaminbausteine in das Rückgrat der Polyurethankette eingebaut werden [125]. Einige Systeme sind nach der Salzbildung in wäßriger Phase dispergierbar. In den meisten Fällen werden durch die Neutralisation der tertiären Aminogruppen aufgrund der geringen Basizität keine stabilen Dispersion erhalten. Eine Möglichkeit die Basizität der Aminogruppe zu erhöhen, besteht in der Quaternisierung

der tertiären Aminfunktion. Eine Quaternisierung ist beispielsweise durch Alkylierung mit Dimethylsulfat möglich [126].

Kationische Polyurethan-Dispersionen sind vor allem als Beschichtungen für silikatische Oberflächen, wie Glaslichtleiter und Glastextilien, aufgrund der hervorragenden Haftung von Interesse [127]. Weiterhin werden kationische PUR-Dispersionen in elektrophoretischen Beschichtungen eingesetzt.

Die sterische Stabilisierung von Polyurethan-Dispersionen durch die Modifizierung der PUR-Kette mit Polyethylenoxidsequenzen ist von Reiff et al. [128] beschrieben worden. Der Vorteil gegenüber den Ionomer-Dispersionen besteht in der Froststabilität, der hohen Stabilität gegen Änderung des pH-Wertes sowie gegen Elektrolytzusatz. Andererseits sind infolge des negativen Temperaturgradienten der Löslichkeit der Polyethylenoxide in Wasser die Dispersionen nicht temperaturstabil. Dieses Verhalten kann für die Synthese thermokoagulierbarer Systeme ausgenutzt werden. Nachteilig wirkt sich meist die Hydrophilie des Polyethylenoxids auf die hydrolytische Stabilität der gebildeten Filme aus.

Die Kombination der elektrostatischen mit der sterischen Stabilisierung führt durch synergistische Effekte zu besonders stabilen PUR-Dispersionen mit hohem Eigenschaftsniveau [129]. Diese Dispersionen zeigen gute Frost- und Elektrolytstabilität. Außerdem ist auf diesem Wege die Minimierung der Gesamthydrophilie der Dispersionen möglich.

Die hydrophile Modifizierung von Polyurethanen durch polymeranalogue Umsetzung an der Polymerkette ist für einige Systeme beschrieben worden, besitzt aber im Vergleich zu der Modifizierung durch ionogene Kettenverlängerung geringe Bedeutung. Beispiele hierfür sind die Umsetzung von sekundären Amingruppen mit zyklischen Sultonen in Gegenwart starker Basen [130] oder die von Radhakrishnan et al. [131] beschriebene Reaktion von Chlorsulfonsäure mit Doppelbindungen von Polyurethanen auf der Basis von Castoröl.

2.4.3. Methoden der Herstellung von Polyurethan-Dispersionen

Das etablierteste Verfahren zur Darstellung von Polyurethan-Dispersionen ist das Acetonverfahren [132]. Mit diesem Verfahren sind praktisch alle linearen amphiphilen Polyurethane synthetisierbar. Die mit dieser Technologie synthetisierten PUR-Dispersionen weisen die hochwertigsten qualitativen Eigenschaften auf. Beim Acetonverfahren wird das hydrophile Polyurethan direkt durch Polyaddition in polaren, wassermischbaren Lösungsmitteln, wie Aceton, Ethylmethylketon, Tetrahydrofuran oder N-Methylpyrrolidon, synthetisiert. Die Polyaddition des Polyurethans erfolgt in homogener Phase und ist daher gut steuerbar. Für ionisch modifizierte Polyurethane wird in die Polymerlösung nach der Neutralisation Wasser eindispersiert, wodurch die Dispersionsbildung spontan erfolgt. Das Lösungsmittel kann

nach der Dispersionsbildung meist destillativ (Ausnahme NMP) abgetrennt werden. Der Prozeß der Dispersionsbildung ist vom Gehalt ionischer Gruppen und der Konzentration der Lösung abhängig und erfolgt als Phaseninversion einer Wasser-in-Öl-Emulsion. Das Acetonverfahren weist eine hohe Reproduktionssicherheit auch für komplizierte Systeme auf und ermöglicht eine große Variationsbreite der chemischen Struktur des Polyurethans sowie der kolloidchemischen Parameter wie Partikelgröße und deren Verteilung. Nachteilig ist die geringe Raum-Zeit-Ausbeute und die kostspielige Abdestillation des Lösungsmittels. Eine Abwandlung des Acetonverfahrens mit Verringerung des Lösungsmittelgehaltes ist das Präpolymer-Ionomermischverfahren. Diese Technologie geht von der Synthese eines hydrophilen, isocyanatterminierten Polyurethan-Präpolymers in Substanz oder mit geringem Anteil eines Lösungsmittels aus. Diese niedrigviskosen Präpolymerschmelzen bzw. -lösungen werden in Wasser dispergiert. Die Polyaddition zu einem Polyurethan hoher molekularer Masse erfolgt während der Dispersionsbildung durch Kettenverlängerung in dem zweiphasigen System [133]. Als Kettenverlängerer werden hochreaktive, bifunktionelle Substanzen, wie Hydrazin oder Diamine, eingesetzt. Die Verknüpfung der PUR-Präpolymere findet durch Migration der Kettenverlängerer aus der wäßrigen Phase in die Dispersionspartikel statt. Durch Verwendung von polyfunktionellen Aminen ist die Synthese hochvernetzter Dispersionspartikel möglich.

Eine Variation des Verfahrens ist die Verwendung von Wasser für die Kettenverlängerung. Isocyanat reagiert mit Wasser über die instabile Zwischenstufe der Carbaminsäure unter Abspaltung von Kohlendioxid zu einer primären Amingruppe. Diese reagiert mit überschüssigem Isocyanat unter Kettenverlängerung. Der Vorteil des Präpolymer-Ionomermischverfahrens gegenüber dem Acetonverfahren liegt in der kostengünstigen Synthese. Nachteilig ist, daß die Kettenverlängerung in zweiphasigem Zustand erfolgt und somit schwer kontrollierbar ist. Das Verfahren ist außerdem auf NCO-Präpolymere mit geringer Glasübergangstemperatur beschränkt, und es wird nicht das hohe Eigenschaftsniveau der mit dem Acetonverfahren synthetisierten Polyurethan-Dispersionen erreicht.

Das vorgenannte Verfahren benötigt Präpolymere mit einem relativ hohen Gehalt hydrophiler Gruppen, wodurch die hydrolytische Filmstabilität negativ beeinflusst wird. Eine Alternative ist die Verwendung von ionisch modifizierten Präpolymeren mit terminalen hydrophilen Gruppen, die in einer an die Dispergierung anschließenden Reaktion hydrophobiert werden. Unter diesen Bedingungen sind Polyurethan-Dispersionen mit geringer Hydrophilie lösungsmittelfrei synthetisierbar. Ein einfacher und ökonomischer Weg ist die Methylolierung mit Formaldehyd. Das Verfahren geht allgemein von einem in Schmelze synthetisierten NCO-terminierten ionischen Präpolymer aus. Die Isocyanatgruppen werden durch Reaktion mit Harnstoff zu Biuretgruppen umgesetzt und somit hydrophiliert. Die Biuretgruppe ist direkt in homogener Phase mit wäßriger Formaldehydlösung hydroxymethylierbar. Das methylierte

Oligourethan ist in Wasser unter Bildung stabiler Dispersionen dispergierbar. Die Kettenverlängerung zu dem hochmolekularen Polyurethan findet durch Polykondensation der Hydroxymethylgruppen in disperser Phase statt. Der Prozeß ist sehr variabel und kann gut kontrolliert werden. Durch geeignete Prozeßführung der Kondensationsreaktion sind vernetzte PUR-Dispersionen synthetisierbar.

Eine Variante des Verfahrens ist die Dispergierung von ionisch modifizierten Oligourethanen mit einer molekularen Masse zwischen 3000-10000 g/mol. Das Polyurethan wird in Substanz polymerisiert und nach Abkühlung zermahlen. Das Pulver ist mit Wasser in einem Quasilösungsprozeß dispergierbar. Das Verfahren ermöglicht die Darstellung der Dispersion unter Wasserzusatz am Verarbeitungsort und bietet daher ökonomische Vorteile. Die PUR-Dispersionen sind mit geeigneten Vernetzern als Beschichtungen einsetzbar [134].

Eine weitere Möglichkeit der lösungsmittelfreien Synthese von hydrophilen Polyurethanen bietet das Ketimin-/Ketazinverfahren. Das Verfahren nutzt die Kettenverlängerung von NCO-terminierten Präpolymeren mit verkappten Diaminen. Als Verkappungsmittel kommen Ketone in Frage die reversibel mit primären Aminen unter Bildung von Ketiminen reagieren. Diese Ketimine können mit NCO-Präpolymeren vermischt werden, ohne daß eine Reaktion eintritt. Die Mischung kann durch Zugabe von Wasser dispergiert werden. Simultan findet die Hydrolyse des Bis-Ketamins statt und das gebildete Diamin bewirkt die Kettenverlängerung des PUR-Präpolymers [135]. Der Vorteil des lösungsmittelfreien Ketimin-Verfahrens besteht in einem dem Acetonverfahren vergleichbaren hohen Eigenschaftsniveau der Polyurethan-Dispersion mit der Wirtschaftlichkeit des Präpolymer-Ionomer-Mischprozesses.

Polyurethane mit einem hohen Gehalt an Carbazid-Gruppen sind im Ketazinverfahren [136] synthetisierbar. Das Verfahren benutzt als Kettenverlängerungsmittel Hydrazin, das zum Ketazin, Aldazin oder Hydrazon verkappt wird. Die Hydrolyse des Ketazins erfolgt langsamer als die der Ketimine und eignet sich daher auch für die Umsetzung reaktiver NCO-Präpolymere mit aromatisch gebundenen NCO-Gruppen. Mit diesem Verfahren sind Polyurethane mit einem hohen Carbazidgruppengehalt zugänglich, die unlöslich und unschmelzbar sind. Diese Polyurethane zeichnen sich durch den stabilisierenden Effekt der Carbazidgruppen als besonders resistent gegen UV-Alterung und oxidativem Abbau aus.

Die Vorgänge der Assoziation und Strukturbildung von Polyurethanen in wäßriger Phase sind von Dieterich [110] untersucht worden. Die Dispersionsbildung aus einer Lösung des hochmolekularen Polyurethan-Ionomers durch schrittweise Zugabe von Wasser erfolgt durch eine Phaseninversion einer Wasser-in-Öl-Dispersion. Die Vorgänge sind mit charakteristischen Änderungen der Viskosität verbunden. Die Viskositätsänderung in Abhängigkeit von der zugesetzten Wassermenge wird als Folge der Wechselwirkung der hydrophilen und

hydrophoben Molekülsegmente mit der wäßrigen Phase beschrieben. Die acetonische Lösung bleibt bei Zugabe geringer Mengen Wasser zunächst klar und zeigt einen geringen Viskositätsabfall. Durch eine Hydratation der ionischen Zentren wird die intermolekulare Assoziation der Ionomerketten aufgehoben, so daß die Polymerketten molekulardispers gelöst vorliegen. Das Ansteigen der Wasserkonzentration führt durch Verschlechterung des Lösungszustandes zu einer Verringerung der Solvatation der unpolaren Polymersegmente. Durch die daraus resultierende Zunahme der intermolekularen hydrophoben Wechselwirkung wird scheinbar die molekulare Masse des Polymers erhöht. Die Folge ist ein erheblicher Anstieg der Viskosität. Weitere Wasserzugabe verstärkt die hydrophobe Assoziation und führt zur Ausbildung einer dispersen Polymerphase, was sich makroskopisch in einer zunehmenden Trübung widerspiegelt. Durch weitere Wasserzugabe geht das System in den zweiphasigen Zustand mit der Ausbildung diskreter Polymerpartikel über. Dieser Vorgang ist durch einen Viskositätssprung gekennzeichnet, da die Viskosität von Dispersionen idealerweise nur vom Volumenbruch der Phasen abhängig ist. Diesen für die Dispergierung von amphiphilen Polyurethanen typische Phänomen der Abhängigkeit der Viskosität vom Anteil der wäßrigen Phase wird auch als „Wasserberg“ bezeichnet. Durch Abdestillation des Acetons wird die Viskosität durch Entquellung der dispersen Phase weiter erniedrigt. Lorenz und Hick [137] haben den Einfluß der Lösungsmittelkonzentration auf die Größe der Dispersionspartikel untersucht und konnten nachweisen, daß eine optimale Konzentration existiert, bei der ein Minimum der Partikelgröße erreicht wird. Die Partikelbildung durch Dispergierung der PUR-Lösung in Wasser erfolgt demgegenüber durch Fällung. Die Partikeldurchmesser sind in der Größenordnung den durch Phasenumkehr dargestellten Dispersionen vergleichbar, wobei die Polydispersität der Verteilung größer ist.

Davon verschieden ist die Dispergierung des Polyurethans in Substanz aus der Schmelze oder mit einem geringen Anteil von Lösungsmittel. Für den Schmelzdispergierprozeß bewirkt eine geringe Wasserzugabe zunächst eine Hydratation der ionischen Gruppen. Die Assoziation der ionischen Zentren wird aufgehoben, und die Viskosität sinkt ab. Weiteres Wasser wird an den hydrophilen ionischen Zentren gebunden und das System geht in eine Wasser-in-Polymer-Dispersion über. Die Viskosität steigt weiter an, und diskrete Wassertropfchen werden in der Polymermatrix gebildet. Weiteres Wasser führt zu einer Koaleszenz der dispersen Wasserphase und die Phaseninversion in eine Polymer-in-Wasser-Dispersion setzt ein. Die Viskosität wird dabei stark erniedrigt.

Die Fähigkeit von Polyurethanen in Wasser zu kolloidalen Partikeln zu assoziieren ist an eine amphiphile Molekülarchitektur gebunden. Es wird in diesem Zusammenhang oft von amphiphil segmentierten Polyurethanen gesprochen.

Die Aggregationszahl und damit die Partikelgröße der amphiphilen Polyurethane wird wesentlich von der Konzentration der hydrophilen Gruppen im Verhältnis zu den hydrophoben Segmenten beeinflusst. Satguru et al. untersuchten diese Abhängigkeit der Partikelgröße von der intramolekularen Konzentration hydrophiler Gruppen am Beispiel von mit Polyethylenoxid und Carboxylgruppen modifizierten Polyurethan-Dispersionen [138]. Weiterhin wurde die Effizienz der sterischen und elektrostatischen Stabilisierung bewertet. Es zeigte sich, daß die Partikelgröße der kolloidalen Assoziate durch die Konzentration der hydrophilen Zentren bestimmt wird und daß die elektrostatische Stabilisierung durch Carboxylgruppen effizienter als die sterische Stabilisierung ist. Für die synthetisierten anionischen Polyurethan-Dispersionen wurde eine kritische Konzentration von ca. 0.25 mmol/g Carboxylgruppen gefunden, unterhalb der keine stabilen Dispersionen erhalten werden. Die Stabilität dieser Polyurethan-Dispersionen ist stark vom pH-Wert abhängig. Die Koagulation setzt unterhalb eines kritischen pH-Wertes spontan ein. Der Wert korrespondiert mit dem pKs-Gleichgewicht der Carboxylgruppe. Demgegenüber sind Copolymerlatices mit (Meth)Acrylsäure gegenüber einer Absenkung des pH-Wertes wesentlich stabiler. Als Ursache der höheren Stabilität solcher Systeme wird die Nachbarschaft der Carboxylgruppe in der Polyacrylatkette diskutiert, die eine stufenweise Ionisation innerhalb eines weiten pH-Bereiches zur Folge hat. Im Gegensatz dazu sind die Säuregruppen am Rückgrat der Polyurethankette vereinzelt und durch die räumliche Entfernung in der Wechselwirkung behindert. Zusätzlich kann der hohen lokalen Konzentration der Carboxylgruppen innerhalb von Polyacrylatketten zu einer teilweisen Stabilisierung durch osmotische Effekte führen. Weiterhin wurde in der Arbeit die Morphologie der Polyurethanpartikel in wäßriger Phase charakterisiert. Durch Neutronenkleinwinkel-Streuexperimente (SANS) und Fluoreszenz-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, daß die Polyurethanpartikel keine homogene Struktur besitzen sondern durch wasserreiche Cluster gequollen sind. Als Partikelmorphologie wird von den Autoren eine offene, wassergequollene Struktur diskutiert. Die Morphologie der Polyurethanpartikel zeigt Ähnlichkeit mit der Struktur einer kolloidalen, wäßrigen Polyacrylsäurelösung und unterscheidet sich deutlich von Latexpartikeln aus Emulsionspolymerisaten, die eine homogene sehr dichte Partikelstruktur aufweisen.

2.5. Polyurethan-Polyacrylat-Dispersionen

2.5.1. Einleitung

Die mengenmäßig bedeutendste Bindemittelklasse, sowohl im konventionellen als auch im wasserbasierenden Bereich stellen Polyacrylatssysteme dar. Polyacrylate bieten besondere Vorteile, wie die hohe Beständigkeit gegen oxidativen Abbau und UV-Strahlung, das weitgehende Verständnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehung sowie die relativ geringen Synthesekosten. Andererseits zeigen Polyacrylat-Dispersionen gerade im Bereich der Filmbildung und der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu Polyurethan-Dispersionen ein unbefriedigendes Qualitätsniveau. Die spezifischen positiven und negativen Eigenschaften beider Systeme sind in Tabelle 2.1 gegenübergestellt.

Tab. 2.1: Gegenüberstellung der Eigenschaften von Polyacrylat- und Polyurethan-Dispersionen nach Arnoldus [139]

Polyacrylat	Polyurethan
Positiv	
geringe Vergilbungsneigung	Lösungsmittelbeständigkeit
Bewitterungsbeständigkeit	Mechanische Stabilität
gute Adhäsion	gute Filmbildung
hohe Kompatibilität mit additiven	hoher Glanz
Pigment- und Scherstabilität	geringe Thermoplastizität
geringer Preis	gutes Zug-Dehnungs-Verhalten
Negativ	
hohe Thermoplastizität	teuer
schlechte Filmbildungseigenschaften	geringe Bewitterungsstabilität
mechanische Eigenschaften	pH-Wert sensitiv
chemische Resistenz	oftmals lösungsmittelhaltig

Tabelle 2.1 zeigt, daß sich beide Polymersysteme in wesentlichen Eigenschaften ergänzen. Eine Konsequenz besteht in der Kombination beider Systeme mit dem Ziel das Eigenschaftsniveau zu optimieren und synergistische Effekte zu nutzen. Umfangreiche Versuche sind mit physikalischen Mischungen von PUR- und Polyacrylat-Dispersion durchgeführt worden [139]. Die daraus gebildeten Blends sind ein guter Kompromiß des hohen Eigenschaftsniveaus der Polyurethane und den preiswerten Acrylatdispersionen. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Blends sind schwierig vorhersagbar, da sich die Mischungen oftmals nicht ideal verhalten. In Bezug auf die Materialeigenschaften wird selten eine additive Eigenschaftsänderung entsprechend dem Verhältnis der Einzelkomponenten beobachtet. Oftmals ist das Eigenschaftsniveau der PUR-Polyacrylat-Mischung schlechter als es dem

additiven Wertes entspricht [140]. Als Ursache werden vor allem Inhomogenitäten als Folge der Separation der unterschiedlichen Polymerphasen diskutiert.

2.5.2. *Hybriddispersionen*

Die Eigenschaften von Blends lassen sich effektiv durch Vernetzung beider Polymerphasen verändern. Okamoto et al. [141] beschreiben die Synthese und die Eigenschaften eines Blends aus Polyurethan- und Polyacrylat-Dispersionen mit einer interpartikulären Vernetzung nach der Applikation. Die Autoren mischen eine mit Hydrazingruppen funktionalisierte PUR-Dispersion mit einer Polyacrylat-Dispersion die zusätzlich mit Carbonylgruppen funktionalisiert wurde. Die physikalische Mischung der Dispersionen wird nach der Applikation thermisch vernetzt. Die Kondensation zwischen den Hydrazingruppen des Polyurethans und den Carbonylgruppen am Polyacrylat führt zu einer kovalenten Bindung an der Grenzfläche beider polymerer Phasen. Als Referenz sind von den Autoren Dispersionen ohne reaktive Gruppen untersucht worden. Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Beeinflussung der Eigenschaften des funktionalisierten Blends gegenüber den Dispersionsmischungen ohne die Vernetzung der Phasen. Insbesondere die Lösungsmittelbeständigkeit, die Abriebfestigkeit und die hydrolytische Stabilität werden verbessert.

Eine Alternative zur physikalischen Mischung verschiedenartiger Dispersionen besteht in der Mischung beider Polymerphasen innerhalb der Partikel mit der Bildung von Hybridpartikeln. Ein Weg, solche Hybridpartikel zu synthetisieren, besteht in der heterophasigen Polymerisation der (Meth)Arylmonomere in Gegenwart eines amphiphilen Polyurethans. Der zweistufige Syntheseprozess berücksichtigt die unterschiedlichen Syntheseprinzipien beider polymerer Systeme. Im ersten Schritt wird dafür das amphiphile Polyurethan durch Polyaddition aufgebaut. Häufig wird dafür ein NCO-Präpolymer durch die Addition anionischer bzw. kationischer Diole oder Polyethylenoxid-Sequenzen hydrophiliert. Die Synthese erfolgt als Lösung in einem polaren Lösungsmittel und ist dem Acetonverfahren äquivalent. Die organische Lösung des Präpolymers wird in Wasser dispergiert. In der Dispersion können hydrophobe Monomere emulgiert werden. Das Polyurethan übernimmt dabei die Funktion eines kolloidalen Emulgators, der die Monomertröpfchen stabilisiert. Durch Initiierung wird die Monomerphase polymerisiert [142]. In Abbildung 2.6 ist der Syntheseweg schematisch dargestellt.

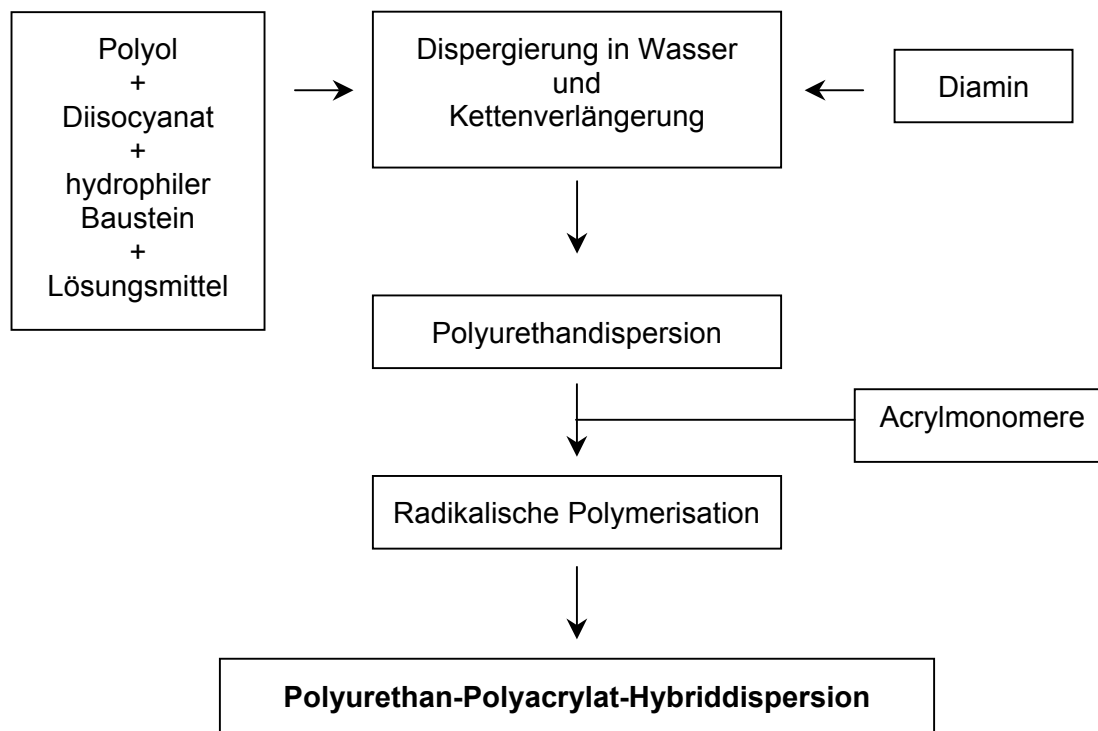


Abb. 2.6: Polymerisationsprozeß der PUR-Polyacrylat-Hybriddispersionen

Die Synthese von PUR-Polyacrylat-Hybriddispersionen als Bindemittel für Beschichtungen ist in der Patentliteratur beschrieben [143]. Die Patente variieren neben dem Prozeß der Synthese, die chemische Zusammensetzung oder den Anwendungszweck. Vom chemischen Standpunkt sind die Unterschiede unbedeutend und dienen weniger dem Erkenntnisfortschritt als der Absicherung wirtschaftlicher Interessen.

Eine elegante Alternative besteht in der Verwendung von Acrylmonomeren als Lösungsmittel für die Synthese des PUR-Emulgators [144]. Die Monomere stellen ein „reaktives“ Lösungsmittel dar, das in einem zweiten Syntheseschritt zur Polyacrylatphase polymerisiert wird. Dadurch ist die direkte Synthese lösungsmittelfreier Hybriddispersionen möglich [145,146].

Hybriddispersionen zeigen im Vergleich zu Blenddispersionen deutlich andere mechanische und chemische Eigenschaften [140]. Als Ursache wird die Mischung auf molekularer Ebene und eine damit verbundene Verschlaufung der Polymerketten und ein Ansteigen der sekundären intermolekularen Wechselwirkungen diskutiert. Für einige Eigenschaften der Hybriddispersionen können synergistische Phänomene beobachtet werden, wodurch das Eigenschaftsniveau überproportional ansteigt. Allgemein wird eine Verbesserung gegenüber den einfachen Dispersionsblends erreicht.

Ein weitergehender Schritt ist die zusätzliche kovalente Verknüpfung der Polyurethan- und Polyacrylatphasen innerhalb des Dispersionspartikels durch Copolymerisation. Infolge der Funktionalisierung der Polyurethan-Präpolymere mit polymerisierbaren Doppelbindungen ist eine Copolymerisation mit der Acrylphase möglich [147]. Das Polyurethan wird meist durch Addition hydroxyfunktioneller (Meth)Acrylsäureester funktionalisiert. Durch Funktionalisierung der Polyurethankette mit einer oder mehreren Doppelbindungen sind neben linearen auch verzweigte und vernetzte Copolymere synthetisierbar. Von besonderem Interesse ist die Funktionalisierung mit einer Doppelbindung pro Makromermolekül um zu linearen Pfropfcopolymeren zu gelangen. Eine Möglichkeit besteht in der Nutzung unterschiedlicher Reaktivitäten primärer und sekundärer Isocyanatgruppen asymmetrischer Diisocyanate, z.B. Isophorondiisocyanat, um monoacrylierte Verbindungen zu synthetisieren. Zom et al. [148] erreichen durch die selektive Reaktion eine 95%-ige Ausbeute von monoacryliertem Isocyanat.

Buter et al. [149] variieren den Syntheseprozess indem sie ein amphiphiles mit Doppelbindungen funktionalisiertes Polyurethan in einer acrylischen Monomermischung lösen und zu einer wässrigen Initiatorlösung bei Reaktionstemperatur eintropfen lassen. Die Polymerisation findet im Zuge der Dispergierung statt, und es werden dem o.g. Verfahren vergleichbare Latices erhalten.

Kim et al. [150] untersucht die mechanischen Eigenschaften der nach diesem Verfahren dargestellten PUR-Polymethacrylat-Hybriddispersionen. Als amphiphiles Polyurethan ist ein anionisches Polyesterurethan verwendet worden. Die Fähigkeit zur Copolymerisation wurde durch die Terminierung mit Hydroxyethylacrylat erreicht. Die Autoren richteten ihr Augenmerk auf die Veränderung der hydrolytischen Stabilität und der mechanischen Eigenschaften der Hybridfilme. Durch die Polymerisation mit hydrophoben Acrylmonomeren wird die Konzentration hydrophiler Gruppen gesenkt, was einer Hydrophobierung der Dispersionen gleichkommt. Die Erhöhung des Acrylanteils führt generell zu einer Verringerung der Quellbarkeit und korrespondiert mit einem Anstieg des Kontaktwinkels. In Bezug auf den Einfluß der chemischen Struktur der Monomere zeigt sich, daß die Quellbarkeit bei konstantem PUR/Acrylat-Verhältnis von der Alkylrestlänge der Acrylester und der Funktionalität abhängig ist. Hydrophobere Monomere sowie di- und trifunktionelle Monomere verringern die Quellbarkeit. Letztere bewirken eine stärkere Vernetzung der Hybridpartikel. Die mechanischen Eigenschaften der Hybriddispersionen sind stark von dem PUR-Acrylat-Verhältnis abhängig. Die mechanischen Parameter, wie Härte und Zugfestigkeit, nehmen mit steigendem Acrylatanteil (z.B. MMA) zu. An dieser Stelle muß darauf hingewiesen werden, daß die Ergebnisse keine allgemeine Gültigkeit besitzen. Ursache dafür ist unter anderem, daß das Referenz-Polyurethan eine relative niedrige Molmasse aufweist. Die Ergebnisse

weisen darauf hin, daß die Kombination der zwei Polymersysteme in der Hybridform zu einer drastischen Veränderung wesentlicher Eigenschaften führt und eine interessante Alternative zur bloßen Mischung darstellt.

Die Funktionalisierung des Emulgators mit polymerisierbaren Doppelbindungen ermöglicht die kovalente Anbindung beider Polymerphasen. Eine weitere Möglichkeit die verschiedenen Polymerphasen zu verknüpfen, besteht in der Schaffung von interpenetrierenden Netzwerken (IPN). Otto et al. [151] synthetisieren PUR-Polyacrylat-IPN's durch die Polymerisation von (meth)acrylischen Monomeren unter der Verwendung von amphiphilen Polyurethanen als polymeren Emulgator. Das Netzwerk wird simultan zur radikalischen Polymerisation der Acrylphase durch Polyaddition- oder Polykondensationsreaktion aufgebaut. Das Syntheseprinzip geht von Polyurethan-Dispersionen aus, die mit (meth)acrylischen Monomeren gequollen und anschließend polymerisiert wird. Ein Teil der Monomere trägt reaktive Gruppen, wie Isocyanat- bzw. Hydroxy oder Epoxy- bzw. Carboxylfunktionen. Die Vernetzung findet simultan zur Polymerisation durch Reaktion dieser Gruppen statt. Das Polyacrylat-Netzwerk wird durch Reaktion der Isocyanat- mit Hydroxyfunktionen geknüpft. Durch die Verwendung von epoxifyfunktionellen Acrylatmonomeren ist eine Reaktion mit den Carboxygruppen des Polyurethan-Emulgators möglich. Durch Kombination der Isocyanat- und Epoxyvernetzung gelingt den Autoren die kovalente Anbindung des Polyurethans an das Polyacrylatvernetzwerk. Die erhaltenen Filme sind optisch anisotrop und zeigen eine singuläre Glasübergangstemperatur, was auf eine Mischung der Polymerketten auf molekularem Niveau hinweist. Diese hoch vernetzten Dispersionen zeigen gute filmbildende Eigenschaften und besitzen eine ungewöhnlich hohe Beständigkeit gegenüber dem Einfluß von Lösungsmitteln.

Die vorgenannten Verfahren benutzten hydrophile Polyurethane als polymere Emulgatoren für die heterophasige Polymerisation der acrylischen Monomeren in wäßriger Phase. Eine interessante Möglichkeit zur Synthese von Hybriddispersionen besteht in der Verwendung hydrophiler Polyacrylate als Stabilisatoren der dispersen Phase.

Ein von Hirose et al. [152] beschriebenes Verfahren synthetisiert ein hydrophobes Polyurethan, das in Gegenwart eines hydrophilen Polyacrylat-Copolymers dispergiert wird. In diesem Fall bewirkt das anionische Polyacrylat die Stabilisierung der Polyacrylat-PUR-Hybridpartikel. Die Partikel weisen eine Kern-Mantel-Morphologie mit einer Polyacrylat-Schale und einem hydrophoben PUR-Kern auf. Weiterhin synthetisierten die Autoren ein hydrophiles Poly(urethan-co-acrylat)-Pfropfcopolymer, welches als Stabilisator für die heterophasige Polymerisation von Acrylmonomeren eingesetzt wurde. Das Pfropfpolymer wird durch Copolymerisation aus einem mit Doppelbindungen hydrophilen Polyurethanmakromer und Acrylmonomeren, unter anderem Acrylsäure, in Lösung synthetisiert. Dieses Pfropf-

copolymer dient nach der Dispergierung als polymerer Emulgator und ermöglicht die Polymerisation der (meth)acrylischen Monomere in disperser Phase.

Die Autoren vergleichen die Eigenschaften der verschiedenen Dispersionen und der daraus gebildeten Filme, wobei grenzflächen- und morphologische Eigenschaften im Vordergrund stehen. Die Untersuchungen weisen nach, daß die Hybriddispersionen keine homogene Partikelmorphologie besitzen, sondern eine Kern-Mantel-Struktur ausbilden. Die Partikelschale wird von dem jeweils hydrophileren Polymer gebildet, das gleichzeitig die disperse Phase stabilisiert.

Der von den Autoren postulierte Partikelbildungsmechanismus geht von der Quellung der Stabilisatordispersion durch Emulgierung der hydrophoben Monomere aus. Kontaktwinkelmessungen belegen, daß die Emulsionsteilchen schon vor der Polymerisation eine polyurethanreiche Schale aufweisen. Durch Initiierung wird die Acrylatphase in den Partikeln polymerisiert. Die Autoren vergleichen den Mechanismus der Morphologieausbildung mit der zweistufigen Emulsionspolymerisation von Kern-Mantel-Partikeln. Die Größe der Hybridpartikel wird vom Phasenverhältnis Polyurethan-Polyacrylat bestimmt.

Die von Hirose et al. nachgewiesene Kern-Mantel-Struktur für Polyurethan-Polyacrylat-Hybridpartikel wird von Park et al. [153] gezielt für die Synthese eines phasenseparierten PUR-Methylmethacrylat-Copolymers benutzt. Dieses spezielle Composite wird mit Polymethylmethacrylat geblendet und bewirkt die Weichmachung des Matrixpolymers. Die Autoren synthetisieren dafür ein amphiphiles Polyurethanoligomer, das durch acrylische Doppelbindungen copolymerisierbar ist. Das Polyurethanmakromer wird mit Polyethylenoxidsequenzen hydrophil modifiziert und in wäßriger Phase dispergiert. Die Autoren copolymerisieren die Acrylmonomere mit dem PUR-Makromer und erreichen eine kovalente Verknüpfung der Phasen. Durch Messung Grenzflächenspannung der Hybridpartikel-Partikel kann eine Kern-Mantel-Struktur nachgewiesen werden. Die Hybrid-Partikel erwiesen sich aufgrund der speziellen Morphologie als geeignet für die Schlagzähmodifizierung von Polymethylmethacrylat.

Die Polymerisation der Acrylmonomere unter Verwendung der hydrophilen Polyurethane wird von den obengenannten Arbeitsgruppen als Emulsionspolymerisation bezeichnet. Dieser Begriff ist insofern problematisch, da es sich bei dem Begriff um einen feststehenden Termini für die radikalische Polymerisation von Monomeren in disperser Phase unter Verwendung von Tensiden mit einer speziellen Reaktionskinetik handelt. Insbesondere der Mechanismus der Partikelbildung der Hybriddispersionen ist mit denen für die klassische Emulsionspolymerisation beschriebenen schwerlich vergleichbar. Die Autoren verwenden als polymeren Emulgatoren amphiphile Polyurethane, die durch die Balance hydrophiler und hydrophober Segmente in Wasser eine disperse Phase ausbilden. Die PUR-Partikel sind nicht mit Tensidmicellen vergleichbar, da die Assoziation der Partikel aufgrund der

Unlöslichkeit der PUR-Ketten irreversibel ist. Klassische Tensidmicellen haben demgegenüber als Charakteristikum ein dynamisches Phasenverhalten mit einer kritischen Micellbildungskonzentration. Die Verwendung eines unlöslichen, amphiphilen Polymers als kolloidalen Stabilisator der dispersen Phase macht ein abweichendes Polymerisationsverhalten wahrscheinlich. Leider liefern die Arbeiten keine Anhaltspunkte zu kinetischen Abläufen dieser Polymerisation in heterogener Phase, da das Hauptaugenmerk auf die Eigenschaften der Hybriddispersionen gerichtet wurde.

Lühmann et al. [154] beschreiben die Synthese eines wasserlöslichen, urethanmodifizierten Allyletherpolyester der als Emulgator für die heterophasige Polymerisation verwendet wird. Die Autoren führen die Polymerisation der Acrylatphase mehrstufig, mit dem Ziel mehrphasige Partikel mit einer Kern-Mantel-Morphologie zu synthetisieren. In der letzten Polymerisationsstufe wird ein Hydroxyacrylat dosiert, so daß die Partikel mit Hydroxygruppen funktionalisiert sind. Die Polymerdispersion können mit Polyisocyanaten vernetzt werden und sind als hochwertige Beschichtungen einsetzbar.

Eine „echte“ Emulsionspolymerisation zur Darstellung von Polyurethan-Polyacrylat-Hybriddispersionen geht auf Vanderhoff et al. zurück [155]. Die Autoren benutzen die Technik einer Miniemulsionspolymerisation für die Synthese feinteiliger, wäßriger Polymerdispersionen. Vanderhoff et al. verbinden den Mechanismus der Miniemulsionspolymerisation mit der Synthese von Polyurethan-Dispersionen durch das Emulgator-Scherkraftverfahren. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Synthesestufe ein hydrophobes Polyurethan-Präpolymer mit NCO-Terminierung dargestellt wird. Das Präpolymer wird durch Addition von hydroxyfunktionellen (Meth)Acrylmonomeren mit polymerisierbaren Doppelbindungen funktionalisiert. Als Lösungsmittel werden (Meth)Acrylsäureester, wie n-Butylacrylat oder MMA eingesetzt. Diese Lösung wird in Gegenwart eines ionischen Tensids und einem Cotensid in Wasser präemulgiert. Die Präemulsion wird durch Homogenisierung mit speziellen Scheraggregaten in eine stabile Miniemulsion mit einer Partikelgröße von $< 0.3 \mu\text{m}$ überführt. Durch radikalische Initiierung polymerisiert die Emulsion unter Bildung von PUR-Acrylat-Copolymerpartikel. Die Dispersionen sind als Beschichtungsstoffe geeignet.

Poly(urethanacrylat)-Dispersionen haben in letzter Zeit Verwendung als wäßrige, strahlenhärtbare Beschichtungssystemen gefunden. Dabei handelt es sich meist um amphiphile Oligourethane, die als wäßrige Dispersionen appliziert werden und nach der Trocknung durch UV-Strahlung vernetzt werden.

Die Oligourethanmakromere sind radikalisch polymerisierbar und werden durch Umsetzung von (Meth)acryloylgruppen enthaltenden Alkoholen und 2,2'-Bis-(hydroxymethyl)-propionsäure in Gegenwart eines Lösungsmittels mit Diisocyanaten umgesetzt und das Reaktionsprodukt nach der Neutralisation mit Ammoniak in wäßriger Phase dispergiert [156]. Der

Nachteil des Verfahrens besteht in der Emission des Lösungsmittelanteil. Gerlitz et al. [157] beschreiben die lösungsmittelfreie Synthese von amphiphilen Oligourethanmakromeren, die mit mehreren (Meth)Acryloylgruppen pro PUR-Molekül funktionalisiert sind. Durch Auswahl geeigneter Rohstoffe gelingt den Autoren die lösungsmittelfreie Synthese des Oligourethans, so daß die Anwendungsform frei von Lösungsmitteln und Monomeren ist und emissionsfrei härtbar ist. Das Poly(urethan-co-acrylat) wird damit erst durch Polymerisation des Systems nach der Applikation aufgebaut.

Lai und Baccei [158] benutzen das Prinzip der UV-Vernetzung von hydrophoben Polyurethandiacrylaten mit hydrophilen Monomeren für die Synthese von Hydrogelen. Diese Hydrogele sind im biomedizinische Einsatz als Implantate geeignet.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Polyurethan-Emulgator

3.1.1. *Synthese des amphiphilen Polyurethan-Makromers*

Der Polyurethanemulgator wird durch Polyaddition hydroxyterminierter Bausteine mit Diisocyanat synthetisiert. Das kolloidchemische Grundprinzip für Substanzen mit grenzflächenaktiven Eigenschaften ist eine charakteristische amphiphile Molekülarchitektur. Dafür ist eine Segmentierung des Moleküls in hydrophile und hydrophobe Bereiche erforderlich. Eine weitere Voraussetzung ist eine geeignete Balance dieser Segmente. Die hydrophilen Gruppen sind für die Wasserverträglichkeit des Tensids verantwortlich, wohingegen die hydrophoben Segmente über intermolekulare Wechselwirkungen die Strukturbildung in ermöglichen.

Für den Einsatz als Emulgatoren in der heterophasigen Polymerisation sind copolymerisierbare Amphiphile von Interesse, da sie sich durch die chemische Bindung dauerhaft auf Partikeloberfläche verankern lassen.

Die Zielstellung der Synthese besteht in der Verknüpfung von hydrophoben und hydrophilen Bausteinen sowie einer polymerisierbaren Funktion zu einem reaktiven Polyurethan-Amphiphil mit Emulgatoreigenschaften.

Als hydrophobe Bausteine eignen sich hydroxyterminierte Makrodiole, wie Polyester-, Polycarbonat- oder Polyacrylatdiole. Für die Synthese des Modellemulgators sind Polyesterdiole eingesetzt worden. Als Polyester wurden durch Ringöffnungspolymerisation synthetisierte Polycaprolactondiole verwendet. Der Vorteil der Polycaprolactone gegenüber den durch Polykondensation synthetisierten Polyestern besteht in der höheren molekularen Einheitlichkeit.

Als hydrophobes Kettenende des Polyurethan-Amphiphils wurde ein monofunktioneller Fettalkohol verwendet. Der aliphatische C₁₂-Rest soll insbesondere die Verträglichkeit mit der hydrophoben Monomer- bzw. Polymerphase verbessern.

Durch Funktionalisierung des Makromerrückgrates mit Carboxylgruppen werden hydrophile Zentren in den Molekülaufbau eingeführt. Für diese Funktionalisierung ist 2,2'-Bishydroxymethylpropionsäure (DMPA) geeignet, da die Carboxylgruppe durch die tertiäre Stellung für die Reaktion mit Isocyanat bis zu einer Temperatur von etwa 130°C sterisch gehindert ist.

Ein wesentliche Anforderung ist die chemische Verankerung des Emulgators an der Partikeloberfläche mit dem Ziel, die Migration des Emulgators nach der Verfilmung der Latices zu verhindern. Dafür wird eine copolymerisierbare Ankergruppe durch Addition eines hydroxyfunktionellen Methacrylats in die Emulgatorstruktur eingefügt.

Die hydroxyfunktionellen Bausteine werden durch ein cycloaliphatisches Diisocyanat - Isophorondiisocyanat - verknüpft. Isophorondiisocyanat besitzt gegenüber aromatischen Isocyanaten eine bessere Stabilität gegen den photochemischen Abbau.

Das Polyurethan-Makromer wird aufgrund seiner hohen Schmelzviskosität in Lösung synthetisiert. Als Lösungsmittel ist Aceton geeignet, da es gegenüber Isocyanat unreaktiv ist und einen niedrigen Siedepunkt besitzt. Außerdem unterstützt die Wasserlöslichkeit die Dispergierung des amphiphilen Polyurethans. Das Aceton ist nach der Dispersionsbildung leicht destillativ abtrennbar. Die Synthese des Polyurethanemulgators wird bei $60^{\circ}\text{C} \pm 2\text{K}$ unter Rückfluß des Acetons durchgeführt.

Als wesentliche Voraussetzung für eine Verwendung als Emulgator wurde die Fähigkeit zur Ausbildung einer in Wasser stabilen dispersen Phase untersucht. Von besonderer Bedeutung für eine Dispergierbarkeit des Emulgators ist die Konzentration der Carboxylatgruppen. Diese ionischen Gruppen setzen die Grenzflächenspannung zwischen der Polymer- und Wasserphase herab und stabilisieren die gebildeten PUR-Assoziate durch elektrostatische Kräfte gegen Agglomeration. Unterhalb einer kritischen Konzentration wird keine ausreichende interpartikuläre Repulsion erreicht. Die Folge sind instabile, grobteilige Dispersionen, die innerhalb kurzer Zeit sedimentieren. Für die untersuchte Polyurethanstruktur beträgt diese kritische Konzentration ca. 0.25 mmol/g [159].

Die Konzentration der Carboxylgruppen des synthetisierten Modellemulgators wurde auf 0.535 mmol/g eingestellt. Diese Konzentration gewährleistet eine gute Dispergierbarkeit zu stabilen, feinteiligen Dispersionen mit reproduzierbaren Partikeldurchmessern.

Weiterhin sind für die Assoziation der Polymerketten zu einer dispersen Partikelphase intermolekulare unpolare Wechselwirkungen notwendig. Bedingt durch hydrophobe Wechselwirkungen lagern sich die Polyestersegmente in Gegenwart von Wasser zusammen und bilden den Partikelkern. Untersuchungen von Lee et al. [160] weisen nach, daß die Partikelgröße von der Länge der Weichsegmente beeinflusst wird. Für Polyurethane mit höhermolekularen Weichsegmenten wurden feinteiligere Dispersionen beobachtet. Als Ursache dafür wird die Notwendigkeit einer hinreichenden Beweglichkeit dieser Segmente diskutiert. Polyurethan-Amphiphile ohne hydrophobe Segmente sind nicht dispergierbar. Bei hinreichender Konzentration hydrophiler Gruppen bilden solche Ionomere in wäßriger Phase kolloidale Lösungen aus.

Im ersten Syntheseschritt wird Dimethylolpropionsäure (DMPA) in Aceton mit einem Überschuß Diisocyanat umgesetzt. Dieser Präadditions-Schritt wurde genutzt, da DMPA in Aceton unlöslich ist und die Reaktion mit Diisocyanat als Fest-Flüssig-Phasenreaktion zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird. Die Präaddition bietet neben der höheren Reaktionsgeschwindigkeit den Vorteil, daß der Säurebaustein vollständig umgesetzt wird. Versuche ergaben, daß die Konzentration freier DMPA im Polyurethan durch diesen Syntheseschritt von 2600 ppm bei einstufiger Synthese (alle hydroxyfunktionellen Komponenten vorgelegt und mit IPDI umgesetzt) auf >10 ppm verringert wird [159].

Die restlichen hydroxyterminierten Komponenten werden zur Präaddukt-Lösung als Mischung zugegeben und die Reaktion bis zum vollständigen Umsatz weitergeführt.

Für die folgenden kolloid- und polymerchemischen Untersuchungen ist ein Modellemulgator mit der in Tabelle 3.1 aufgeführten Zusammensetzung synthetisiert worden.

Tab. 3.1: Chemische Zusammensetzung des Polyurethanemulgators

	M [g/mol]	n [mol]
Polycaprolactondiol (PE)	1000*	2.208
2,2'-Bishydroxymethylpropionsäure (DMPA)	134.1	2.139
Isophorondiisocyanat (IPDI)	222.2	5.347
1-Dodecanol (DO)	186.3	1.000
Hydroxyethylmethacrylat (HEMA)	130.3	1.000

*Die zahlenmittlere Molmasse wurde jeweils durch Endgruppentitration bestimmt und stöchiometrisch auf die verwendete Polycaprolactondiol-Charge umgerechnet.

Die Addition der Polymerkettenenden erfolgte statistisch, was zur Folge hat, daß das Makromer im Mittel durch eine methacrylischen Doppelbindung pro Molekül funktionalisiert ist. Unter der Annahme, daß die Addition der Kettenenden ohne Selektivitätspräferenz verläuft, sind 75% der Polyurethanketten mit einer bzw. zwei polymerisierbaren Doppelbindungen funktionalisiert. Dies ist für die radikalische Copolymerisation des Makromers von Bedeutung, da eine direkte Folge der Funktionalisierung durch zwei Doppelbindungen die partielle Vernetzung mit dem Acrylatpolymer ist. Circa 25% der Emulgatormoleküle sind unfunktionalisiert.

Die zahlenmittlere Molmasse des Polyurethanemulgators ist mittels Dampfdruckosmose bestimmt worden und beträgt 4400 g/mol. Die Verteilung der molekularen Masse des Makromers mit Hilfe der Massenspektroskopie (MALDI-TOF-MS) zu bestimmen, ist nicht möglich. Die erhaltenen Spektren sind aufgrund der hohen molekularen Uneinheitlichkeit des Polyurethan-Makromers nicht auflösbar. Auf eine Fraktionierung des Makromers wurde verzichtet.

3.1.2. *Eigenschaften des Polyurethans in wäßriger Phase*

Das Polyurethan-Makromer ist aufgrund der amphiphilen Struktur in Wasser dispergierbar. Triebkräfte für die Assoziatbildung sind hydrophobe und hydrophile intermolekulare Wechselwirkungen. Das Polyurethan bildet in wäßriger Phase Aggregate, die mit Durchmessern (>30nm) weit größer als klassische Tensidmicellen (2 – 10 nm) sind. Im Gegensatz zu den klassischen Tensiden, deren Aggregation in wäßriger Phase durch chemische Molekülparameter thermodynamisch determiniert ist, spielen für die Struktur- bildung polymerer Amphiphile kinetische Faktoren eine wesentliche Rolle. Insbesondere die Bedingungen der Dispergierung, beeinflussen die Größe der Emulgatorpartikel. Für Polymere mit einer relativ geringen Konzentration hydrophiler Gruppen gibt eine von Wu [161] aufgestellte Gleichung (Gl. 3.1) die Abhängigkeit der Partikeldurchmesser von der Polymer-Wasser-Grenzflächenspannung $G_{\text{Grenzfläche}}$, der Scherrate $\dot{\gamma}$ und der Viskosität η der dispersen und der kontinuierlichen Phase an.

$$d = \frac{G_{\text{Grenzfläche}}}{\dot{\gamma} \eta_{\text{cont}}} f \left[\frac{\eta_{\text{disp}}}{\eta_{\text{cont}}} \right] \quad (3.1)$$

Die Gleichung zeigt den Einfluß verschiedener physiko-chemischer Parameter auf die Durchmesser der Polymerpartikel. Die Grenzflächenspannung als Parameter der chemischen Struktur hängt wesentlich von der Konzentration und Art der hydrophilen Gruppen ab. Allgemein verringert sich der Partikeldurchmesser mit steigendem Gehalt hydrophiler Zentren. Zum anderen bringt die Gleichung die Bedeutung der Prozeßparameter, wie Scherrate und Viskosität der Phasen, zum Ausdruck. Aus diesem Grunde ist in der vorliegenden Arbeit die Dispergierung der Polyurethan-Makromere unter konstanten experimentellen Bedingungen (Viskosität der Makromerphase, Temperatur und Scherrate) durchgeführt worden.

Der Anteil wirksamer hydrophiler Gruppen ist für Ionomere nicht mit dem stöchiometrischen Anteil äquivalent. Aufgrund des schwachen Säurecharakters der Carboxylgruppe mit einem pKs-Wert 4.74 (Essigsäure) ist nur ein sehr geringer Anteil dissoziiert. Unter der Berücksichtigung dieses Wertes kann der Dissoziationsgrad mit ca. $\alpha = 1 \%$ abgeschätzt werden. Eine wirksame elektrostatische Stabilisierung der Partikel ist in diesem Zustand nicht möglich, da die stabilisierende diffuse Doppelschicht an der Partikelgrenzfläche nicht aufgebaut wird. Durch Neutralisation läßt sich die Anzahl der dissoziierten Carboxylgruppen soweit erhöhen, daß die Ausbildung einer wirksamen Grenzfläche möglich wird. Die Partikelgröße ist direkt von der Anzahl der neutralisierten Carboxylgruppen abhängig. Außerdem wird die Partikelgröße von der Basizität des Neutralisationsmittels beeinflusst [162].

Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, ist in allen Versuchen ausschließlich Diethanolamin als Neutralisationsmittel verwendet worden.

Die Partikeldurchmesser für den dispergierten Polyurethanemulgator in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

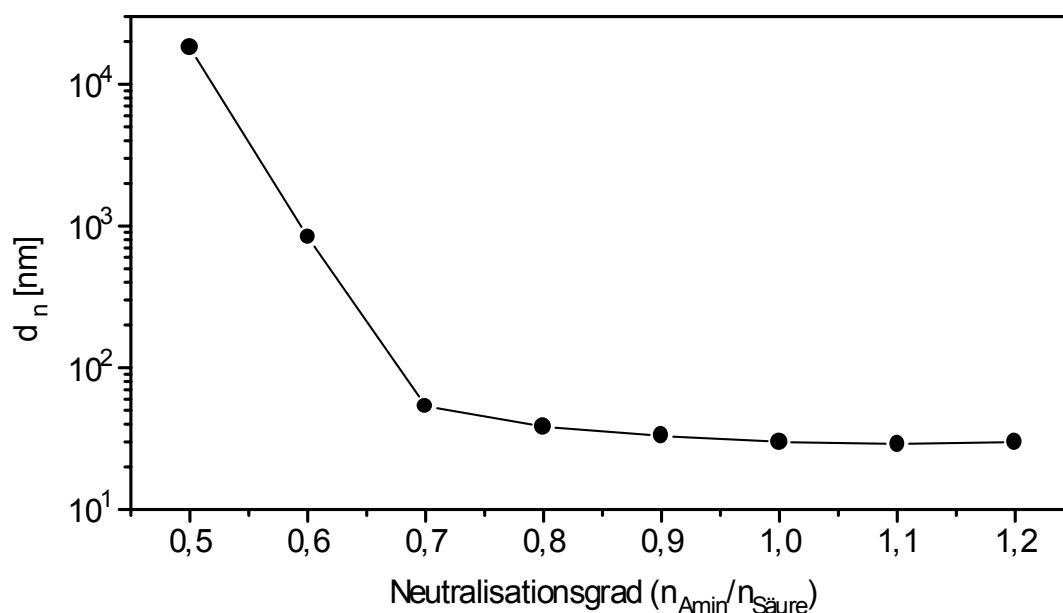


Abb. 3.2: *Abhängigkeit der Durchmesser der Emulgatorassoziate vom Anteil der neutralisierten Carboxylgruppen*

Die Durchmesser der Partikel korrelieren mit dem Neutralisationsgrad. Mit Erhöhung des Anteils dissoziierter Gruppen werden kleinere Partikel gebildet. Der Durchmesser verringert sich im Bereich eines Neutralisationsgrades von 0,5 - 0,7 um nahezu drei Größenordnungen. Dispersionen mit einem Neutralisationsgrad unterhalb von 0,7 sind instabil und sedimentieren innerhalb von 24 Stunden. Oberhalb von 0,7 ist eine relativ geringere Abnahme der Partikeldurchmesser mit steigendem Neutralisationsgrad beobachtbar.

Für eine Aminkonzentration oberhalb der äquimolaren Menge Carboxylgruppen bleibt der Partikeldurchmesser innerhalb der Fehlergrenze konstant. Dispersionen mit einem Neutralisationsgrad über 0,8 sind über einen Zeitraum von mindestens einem Jahr sedimentationsstabil.

Die Carboxylatgruppen werden aufgrund der hydrophilen Wechselwirkung vorwiegend an der Phasengrenzfläche – der Partikeloberfläche – orientiert. Die Zunahme der Hydrophilie des Makromers durch eine Erhöhung des Anteils ionischer Gruppen ermöglicht die Stabilisierung einer größeren Phasengrenzfläche, woraus eine Zunahme der spezifischen Partikeloberfläche durch Bildung kleinerer Teilchen resultiert.

Eine Möglichkeit die Ladungskonzentration der Phasengrenzfläche direkt zu bestimmen, bietet der Partikel-Ladungs-Detektor (**Particle-Charge-Detektor PCD**). Die Meßmethode erfaßt nur die direkt an die Grenzflächen kovalent bzw. adsorptiv gebundenen Ladungen.

In Tabelle 3.2 wird die gemessene Oberflächenladungen der titrierten stöchiometrischen Gesamtladung gegenübergestellt.

Tab. 3.2: Werte der potentiographischen Titration und der PCD-Messungen

Neutralisations- grad	Carboxylgruppen gehalt $\left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}_{\text{PU}}} \right]$	Aminäquivalent (titriert) $\left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}_{\text{PU}}} \right]$	Ladungsäquivalent der Oberfläche $\left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}_{\text{PU}}} \right]$	Anteil der Oberflächen- an der Gesamtladung
0.6	535	315	-244	0.78
0.7	535	380	-288	0.76
0.8	535	438	-333	0.76
0.9	535	482	-356	0.74
1.0	535	535	-357	0.67

Tendenziell nimmt das Äquivalent der Oberflächenladung mit steigendem Neutralisationsgrad zu, wobei zwischen einem Neutralisationsgrad von 0.9 bzw. 1.0 kein signifikanter Unterschied detektierbar ist. Der Anstieg des Ladungsäquivalents ist direkt auf die Zunahme der Konzentration der Carboxylatgruppen zurückzuführen.

Die Konzentration der neutralisierten Carboxylatgruppen wird dem Amingehalt äquivalent gesetzt. Der Vergleich dieser Äquivalentwerte mit der gemessenen Oberflächenladung zeigt für alle Dispersionen, daß die Oberflächenladung geringer als die stöchiometrische Gesamtladung ist. Dies deutet darauf hin, daß sich nicht alle Carboxylatgruppen unmittelbar an der Partikeloberfläche befinden und dem polymeren Titrationsmittel zugänglich sind.

Durch Neutronenkleinwinkelstreuung konnte Satguru et al. [138] nachweisen, daß amphiphile Polyurethane Assoziate mit einer inhomogenen Struktur ausbilden, bei der das Partikel wasserreiche Cluster einschließt. Die Wechselwirkung der Carboxylatgruppen mit Wasser innerhalb der Partikeln könnte für die Ausbildung hydrophiler Domänen verantwortlich sein. Denkbar wäre, daß Carboxylatgruppen durch die Polymerkettenkonformation gehindert werden an die Partikeloberfläche zu gelangen und sich in einer Schale um den hydrophoben Partikelkern anordnen. Berücksichtigt werden kann in dieser Hinsicht der stark polare Charakter der Urethanbindung, der eine Wechselwirkung zwischen den Molekülsegmenten verstärkt und die freie Beweglichkeit der Polymerketten einschränkt.

Zu ähnlichen Ergebnissen kommen Lorenz und Budde [163]. Die Autoren bestimmten die Carboxylgruppen-Konzentration anionischer Polyurethan-Dispersionen durch Leitfähigkeitstiteration und konnten dabei nur einen titrierbaren Anteil von 56 bis 70% des stöchiometrischen Wertes ermitteln. Die Autoren schlußfolgern daraus, daß ein Teil der Gruppen im Partikelinneren für das Titrationsmittel unzugänglich eingeschlossen ist.

In einer weiteren Untersuchung an einem anderen PUR-System konnten die Autoren durch getrennte Titration der Carboxyl- und Carboxylatgruppen nachweisen, daß für diesen Fall alle Gruppen durch das Titrationsmittel erfaßt werden [164]. Die Autoren diskutieren, daß sich für dieses System die Säuregruppen ausschließlich an der Oberfläche bzw. in einer Schale um den Partikelkern konzentrieren.

Berücksichtigt werden muß in diesem Zusammenhang, daß die Titration mit dem Partikel-Ladungs-Detektor nur die direkt an der Partikeloberfläche wirksamen Ladungen bestimmt. Im Gegensatz dazu kann für die Leitfähigkeits-Titration nicht ausgeschlossen werden, daß durch das Eindringen von Neutralisationsmittel auch Ladungen im Partikelinneren erfaßt werden.

Aus dem Äquivalent der Oberflächenladung und den Partikeldurchmessern ist die Ladungsdichte δ_P auf der Partikeloberfläche mit Gleichung 3.2 berechenbar.

$$\delta_P = \frac{L_{\ddot{A}} d_n \rho_p N_A}{6} \quad (3.2)$$

In Tabelle 3.3 sind die Oberflächenladungen und der Platzbedarf pro Carboxylgruppe angegeben.

Tab. 3.3: *Oberflächenladung und Fläche pro Ladung für die Polyurethan-Dispersion in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad*

Neutralisationsgrad	Zahlenmittlere Partikeldurchmesser [nm]	Ladungsdichte auf der Oberfläche [nm ⁻²]	Fläche pro Oberflächenladung [nm ²]
0.7	54	0.1719	0.581
0.8	38	0.1428	0.700
0.9	33	0.1307	0.765
1.0	30	0.1193	0.838

Mit zunehmendem Neutralisationsgrad sinkt die Oberflächenladung pro Flächeneinheit etwas ab. Der Platzbedarf einer Carboxylatgruppe wird durch den Reziprokwert der Oberflächenladung ausgedrückt. Mit Zunahme des Neutralisationsgrades vergrößert sich die Fläche pro Ladung. Der Flächenbedarf von Carboxylgruppen wird in der Literatur zwischen 0.34 - 0.51

nm^2 angegeben [165]. Die Untersuchungen wurden an Micellen aliphatischer α,ω -Dicarbonsäuren vorgenommen. Die Carboxylgruppen bedecken für diesen Fall die Oberfläche ideal mit minimalem Platzbedarf. Der berechnete Flächenbedarf pro Carboxylgruppe des Polyurethan-Makromers ist größer, als es der idealen Bedeckung entspricht. Berücksichtigt werden muß jedoch, daß es sich für das Polyurethan um Ketten handelt und eine ideale Bedeckung der Oberfläche allein durch konformatorische Hinderungen der Polymerkette erschwert wird.

3.1.3. Oberflächenaktivität des Polyurethans

Niedermolekulare Amphiphile besitzen als charakteristische kolloidchemische Eigenschaft in wäßriger Lösungen eine kritische Micellbildungskonzentration (CMC). Die Kenntnis der CMC eines Tensiden besitzt für die Emulsionspolymerisation eine wesentliche Bedeutung, da durch Polymerisation oberhalb der CMC enge Partikelgrößenverteilungen erhalten werden. Außerdem liefert die Kenntnis des Phasenverhaltens wichtige Rückschlüsse über die Strukturbildung des Polyurethanamphiphils in wäßriger Phase.

Das Verhalten des PUR-Makromers in wäßriger Phase wurde durch Messung der Oberflächenspannung einer Konzentrationsreihe mit der Wilhelmy'schen Plattenmethode untersucht [166].

In Abbildung 3.3 ist die gemessene Oberflächenspannung gegen den Logarithmus der Konzentration aufgetragen.

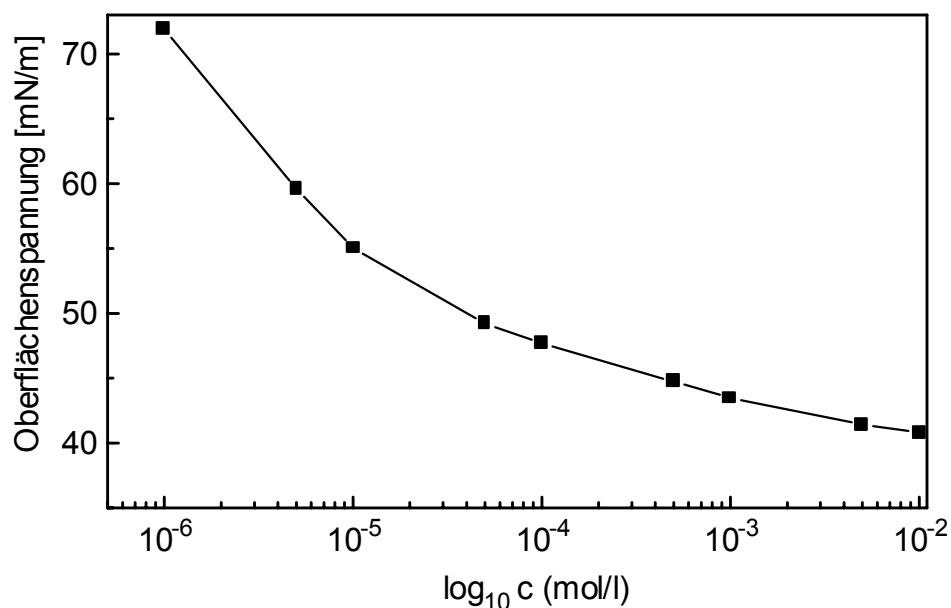


Abb. 3.4: Auftragung der Oberflächenspannung gegen den Logarithmus der Konzentration des Polyurethanamphiphils in wäßriger Phase

Die stetige Abnahme der Oberflächenspannung mit steigender PUR-Konzentration weicht vom typischen Verhalten der Tensidlösungen mit einer CMC ab. Für niedermolekulare Tenside kann die CMC als Schnittpunkt der Anstiege der Oberflächenspannung detektiert werden. Dies entspricht dem thermodynamischen Phasenübergang von der molekular-dispersen Tensidphase in die micellare Phase. Dem Polyurethan-Makromer kann anhand der Wilhelmy-Messung keine CMC zugeordnet werden. Das Fehlen des typischen Phasensprungs weist darauf hin, daß kein eindeutiger sprunghafter Übergang zwischen dem molekulardispers gelösten Zustand und der Strukturbildung des Amphiphils zu Micellen existiert. Unklar bleibt, an welchem Konzentrationspunkt eine Aggregation der Polyurethan-ketten beginnt, da dieser aus der Messung nicht bestimmbar ist. An dieser Stelle kann eingewendet werden, daß eine einzige kritische Micellbildungskonzentration durch die molekulare Uneinheitlichkeit des polymeren Emulgators nicht erwartet werden kann, sondern sich die Bildung der Micellen über einen weiten Konzentrationsbereich erstreckt. Die Literaturangaben zum Auftreten der CMC von amphiphilen Polymeren sind widersprüchlich. Das Auftreten einer CMC scheint nicht zwingend an eine hohe molekulare Einheitlichkeit des Amphiphils gebunden zu sein. So konnte Ismail [59] für die von ihm synthetisierten Polyurethan-Emulgatoren trotz molekularer Uneinheitlichkeit die Existenz einer kritischen Micellbildungskonzentration nachweisen.

Unter diesem Gesichtspunkt ist zusätzlich die Assoziation des Polyurethan-Makromers in Abhängigkeit von der Konzentration mittels Photonen-Korrelations-Spektroskopie untersucht worden. In Tabelle 3.4 sind die gemessenen Partikelgrößen für unterschiedliche Konzentrationen zusammengefaßt.

Tab. 3.4: *Partikelgrößen der Polyurethanassoziate in wäßriger Phase*

Konzentration des PUR-Makromers [mol/l]	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
Zahlenmittlere Partikeldurchmesser d_n [nm]	35	33	33	31	29

Im Gegensatz zu niedermolekularen Tensiden ist über den gesamten Konzentrationsbereich eine disperse Partikelphase nachweisbar. Die Partikeldurchmesser sind von der Emulgatorkonzentration nahezu unabhängig. Für eine Konzentration von 10^{-7} mol/l entspricht die gemessene Oberflächenspannung mit 72.2 mN/m der von Wasser. Für diese Konzentration sind Partikel mit einem Durchmesser von ca. 30 nm nachweisbar. Damit unterscheidet sich das Polyurethan in seinem kolloidchemischen Verhalten von klassischen Tensiden. Das wesentliche Element des Verhaltens der Tenside in wäßriger Phase, das Gleichgewicht

zwischen gelösten Einzelmolekülen und Micellen, ist für den polymeren Emulgator drastisch zugunsten der Aggregatbildung verschoben. Triebkraft dafür scheinen die im Vergleich zu den niedermolekularen Tensiden ausgeprägten hydrophoben Wechselwirkungen der Makromoleküle zu sein.

Für eine Verwendung als Emulgator für die Emulsionspolymerisation sollte dieses kolloid-chemische Verhalten Konsequenzen haben, da die Konzentration freier Emulgatormoleküle aufgrund der Assoziationsneigung vernachlässigbar sein sollte. Insbesondere die Diffusion gelöster Tensidmoleküle während der Emulsionspolymerisation ist für einige Mechanismen der Partikelbildung von Bedeutung (s.Kap.3.2).

Die Morphologie der Polyurethan-Partikel ist dadurch gekennzeichnet, daß die Polyester-segmente einen hydrophoben Partikelkern ausbilden. Bedingt durch hydrophobe Wechselwirkungen können wasserunlösliche Monomere in diesen Partikeln solubilisiert werden. Das Vermögen zur Solubilisierung hydrophober Monomere durch den PUR-Emulgator ist analog der Bestimmung von Restmonomeren durch Gaschromatographie bestimmt worden. Dazu werden Emulgatordispersionen mit Monomer in geringem Überschuß versetzt und mehrere Stunden zur Einstellung des Quellungsgleichgewichtes gerührt. Anschließend ist die überschüssige Monomerphase durch Zentrifugation abgetrennt und die Monomerkonzentration in der wäßrigen PUR-Monomer-Emulsion gaschromatografisch bestimmt worden. In Tabelle 3.5 sind die gemessenen Konzentrationen für Styrol und Methylmethacrylat aufgeführt.

Tab. 3.5: *Solubilisierungsvermögen des Polyurethanemulgators in wäßriger Phase für Styrol und Methylmethacrylat (20°C)*

Konzentration Polyurethan in Wasser [g _{PU} /g]	Solubilisierungsvermögen für Styrol [g _{Styrol} /g _{PU}]	Solubilisierungsvermögen für Methylmethacrylat [g _{MMA} /g _{PU}]
0.1	1.13	1.48
0.3	1.15	1.50

Die Solubilisierungsvermögen des Polyurethanemulgators für Styrol ist mit ca. 5.5 mol pro Liter PUR-Partikel dem in der Literatur [167] angegebenen Quellungs-gleichgewichts von Styrol/ Polystyrolpartikeln mit 4.8 - 6.5 mol/l_{Partikel} vergleichbar.

3.1.4. Homopolymerisation des Polyurethan-Makromers

Das Polyurethan-Makromer ist im statistischen Mittel durch eine polymerisierbare Doppelbindung funktionalisiert. Die methacrylische Doppelbindung wird durch Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) in das Polyurethan-Makromer eingeführt. HEMA stellt ein gut homopolymerisierbares Monomer dar. Es war zu untersuchen, inwieweit diese Fähigkeit auch dem wesentlich höhermolekularen Polyurethan-Makromer eigen ist.

Der prinzipiellen Fähigkeit zur Homopolymerisation könnten sterische oder energetische Hinderungen bedingt durch die Molekülgröße im Wege stehen. Die spezifischen Bedingungen der Polymerisation von Makromeren sind gekennzeichnet durch:

1. Hohe Viskosität des Reaktionsmediums von Beginn der Polymerisation an,
2. Niedrige Konzentration polymerisierbarer Doppelbindungen,
3. Wachstumsschritt ist eine Polymer-Polymer-Reaktion und
4. Hohe Segmentdichte an der Wachstumsstelle.

Wie für jede chemische Reaktion gilt auch für die Polymerisation die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung 3.3:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad (3.3)$$

Eine Reaktion ist nur bei negativer Änderung der Freien Enthalpie $\Delta_r G$ möglich.

Für Makromoleküle nimmt der Grad der Ordnung während der Polymerisation zu: $\Delta_r S < 0$. Monomere sind demnach allgemein nur unter der Voraussetzung polymerisierbar, daß:

1. die Änderung der Reaktionsenthalpie negativ und
2. vom Betrag her größer, als die Abnahme des Entropieterms ist.

Als Grundbedingung der Polymerisation gilt dann Gleichung 3.4:

$$|\Delta_r H| > |T \Delta_r S| \quad (3.4)$$

Diese hinreichende Bedingung ist die energetische Voraussetzung für die Polymerisation. Sie besagt jedoch nichts über das Vorliegen möglicher kinetischer Hemmungen. Für die Polymerisation ist oftmals die Überwindung einer Potentialschwelle durch Erhöhung der Temperatur oder der Verwendung hochenergetischer Strahlung, wie UV-Licht, notwendig.

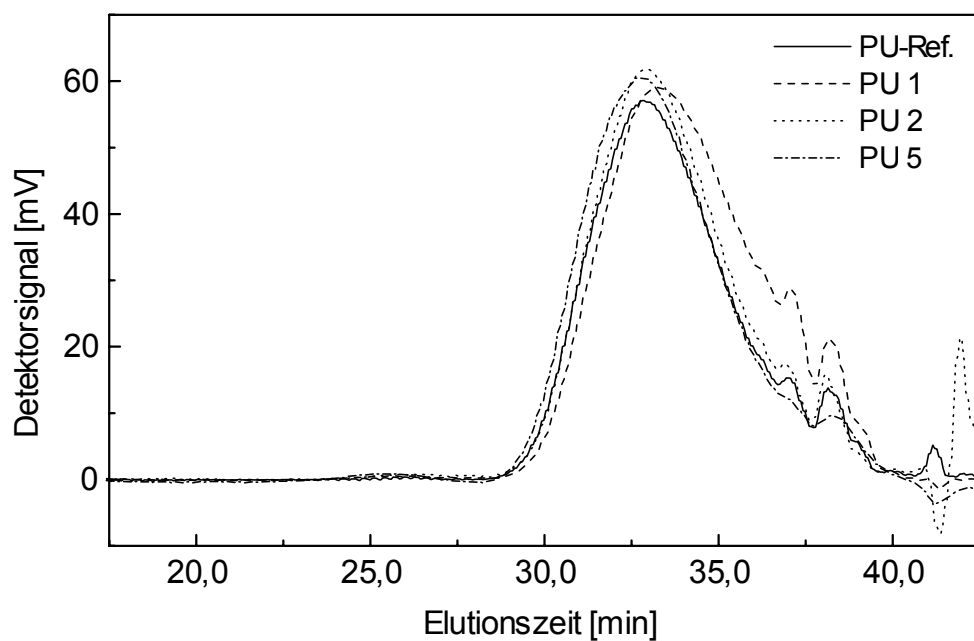
Ausgehend von diesen Überlegungen ist die Fähigkeit des Polyurethanemulgators zur Homopolymerisation untersucht worden. Es wurden Polymerisationsversuche des Makromers in Lösung und in disperser Phase mit unterschiedlichen Initiierungsmethoden durchgeführt. Der Emulgator ist vor und nach der Polymerisation durch Bestimmung der Molmassenverteilung mittels Ausschlußchromatographie (GPC) charakterisiert worden. In Tabelle 3.6 sind die Reaktionsbedingungen aufgeführt.

Tab. 3.6: Bedingungen der Polymerisationsversuche

Proben-nummer	Initiator	Temperatur [°C]	Reaktionsmedium
PU 1	AIBN	60	Aceton-Lösung
PU 2	Peroxan D10	110	Toluol-Lösung
PU 3	APS	80	wäßrige Dispersion
PU 4	Irgacur 2959*	20 (UV)	wäßrige Dispersion
PU 5	Irgacur 2959*	20 (UV)	Butylacetat-Lösung

* 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-on

Abbildung 3.5 zeigt die gemessenen Chromatogramme der in Lösung initiierten Polyurethan-Makromere.

**Abb. 3.5:** GPC-Diagramme der in Lösung initiierten Polyurethan-Makromers

Die Referenzkurve (PU-Ref.) stellt den Emulgator vor der Polymerisation dar. Die zahlenmittlere Molmasse des Emulgators ist mittels Dampfdruckosmose bestimmt worden und beträgt rund 4400 g/mol (s. Kapitel 3.1.1.).

Das GPC-Diagramm der in Lösung initiierten Probe PU 1 ist mit der nicht initiierten Referenz identisch. Die Probe PU 2, die bei höherer Temperatur mit dem Peroxid-Initiator initiiert wurde, weist ein innerhalb der Fehlergrenze identisches Chromatogramm auf. Für die mit einem photoaktiven Initiator unter UV-Bestrahlung initiierte Makromerlösung PU 5 wird ein identisches Elugramm gefunden.

Die Experimente weisen darauf hin, daß das Polyurethan-Makromer als Lösung unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht homopolymerisierbar ist. Da weder durch Variation der Temperatur noch des verwendeten Initiators bzw. der Art der Initiierung eine Polymerisation beobachtet wird, ist eine Hinderung der Polymerisation durch eine erhöhte Aktivierungsenergie unwahrscheinlich.

In Abbildung 3.6 sind die mittels GPC gemessenen Elugramme der in wäßriger, disperser Phase initiierten Makromerproben aufgeführt.

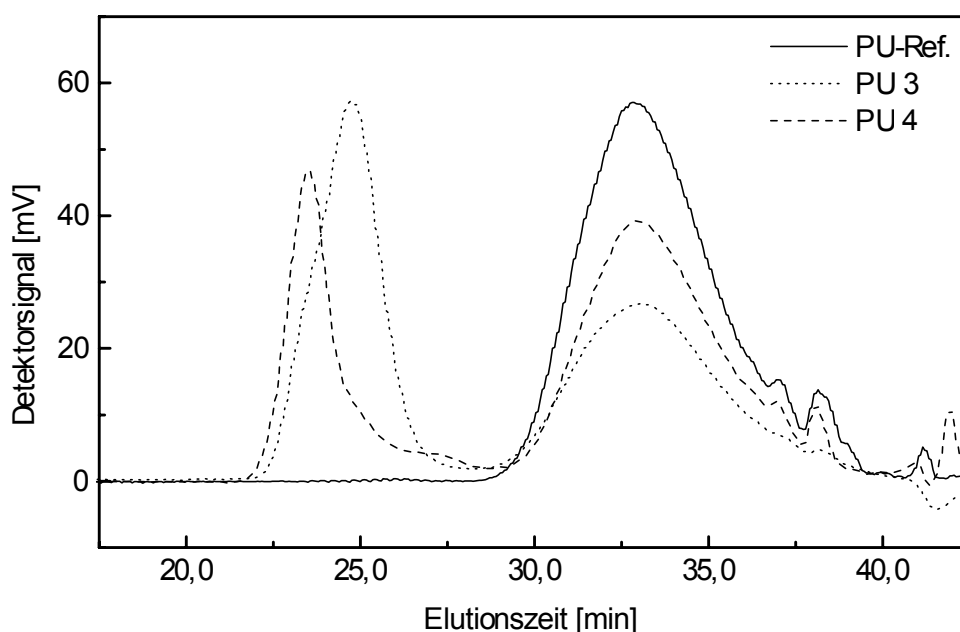


Abb. 3.6: GPC-Kurven des in disperser Phase polymerisierten PUR-Makromers

Im Gegensatz zu den Makromer-Lösungen sind für die in disperser Phase initiierten Proben Makromer-Anteile mit einer verringerten Elutionszeit nachweisbar. Die Elutionszeit von Makromolekülen ist bei Ausschluß von Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial vom hydrodynamischen Volumen abhängig. Die Abnahme der Elutionszeit entspricht einem Ansteigen des hydrodynamischen Volumens. Unter der Annahme, daß keine Assoziation der Polyurethanmoleküle stattfindet, ist dies mit der Zunahme der molekularen Masse identisch (im Falle der Assoziation wäre dies auch für die Referenzprobe beobachtbar).

Das GPC-Diagramm der Proben PU 3 und PU 4 zeigt eine bimodale Verteilung der hydrodynamischen Molekülvolumenta. Die beiden Verteilungen werden grundliniengetrengt eluiert. Die Verteilung im Bereich niedriger Molmasse ist mit der Referenzprobe des Makromers identisch. Die zweite Verteilung besitzt eine höhere Molmasse und stellt den polymerisierten Makromeranteil dar.

In Tabelle 3.7 sind die GPC-Molmassen für die polymerisierten Anteile aufgeführt. Die Molmassen sind auf Polystyrol als Standard bezogen.

Tab. 3.7: Mittelwerte der Molmassen für die polymerisierten Makromeranteile

Probe	Häufigste Molmasse des hochmolekularen Anteils bezogen auf Polystyrol-Standard M_{Peak}	Polymerisierter Makromeranteil
	[g/mol]	
PU-Referenz	3 200	0
PU 3	450 000	0.49
PU 4	760 000	0.32

Die Werte deuten darauf hin, daß durch die UV-Initiierung höhere Polymerisationsgrade als durch thermische Initiierung erreicht werden. Andererseits ist der polymerisierte Makromeranteil für die thermische Polymerisation höher.

Die ausschließliche Polymerisation in disperser Phase weist auf einen entropischen Effekt hin. In der Literatur ist für die Polymerisation verschiedener Makromere eine starke Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Konzentration belegt, während die Initiatorkonzentration meist keinen signifikanten Einfluß ausübt [168]. Mit zunehmender Konzentration des Makromers wird ein Ansteigen des Polymerisationsgrades beobachtet, wobei eine kritische Konzentration existiert unterhalb der keine Polymerisation stattfindet. Als verantwortlich für diese Phänomene werden entropische - (Effekt des ausgeschlossenen Volumens) bzw. osmotische Effekte diskutiert, die eine Annäherung der Endgruppen an ein initiiertes Makromer verhindern. Im Falle der Polyurethan-Makromer kann die Konzentration der Makromerketten innerhalb der Dispersionspartikel durch die hohe Segmentdichte höher als in Lösung sein. Zum anderen sind osmotische Effekte der hydrophoben Kettenenden an einen guten Lösungszustand gebunden. Beide Effekte könnten Ursache dafür sein, daß das PUR-Makromer in Lösung nicht polymerisiert. Gegen eine kinetische Hemmung der Polymerisation durch eine Potentialschwelle kann geltend gemacht werden, daß die Fähigkeit zur Polymerisation weder von den verwendeten Initiatoren, der Reaktionstemperatur oder der Initiierung – thermisch bzw. durch UV-Strahlung – sondern allein vom Zustand des PUR-Makromers als Lösung oder als disperse Phase abhängig ist.

3.1.5. *Copolymerisation des amphiphilen Polyurethan-Emulgators*

Die Funktionalisierung des Polyurethan-Makromers mit methacrylischen Doppelbindungen hat die kovalente Verankerung des Emulgators auf der Oberfläche der Latexpartikel zum Ziel. Voraussetzung dafür ist die Copolymerisation des Makromers mit dem zudosierten Monomer im Zuge der Emulsionspolymerisation. Für die Funktionalisierung des Polyurethan-Makromers mit Doppelbindungen wurde als gut copolymerisierbarer Baustein Hydroxyethylmethacrylat eingesetzt. Es müssen jedoch wie für die Homopolymerisation des Makromers die wesentlich höhere molekulare Masse und die spezifischen Bedingungen der Polymerisation berücksichtigt werden. Die Verringerung der Copolymerreaktivität von Makromeren wird im wesentlichen auf zwei Effekte zurückgeführt:

1. Den Effekt des kinetisch ausgeschlossenen Volumens der Polymerkette, der eine Annäherung der Makromerendgruppe an das aktive Zentrum einer wachsenden Polymerkette behindert [169,170],
2. Die mögliche Separation oder Inhomogenitäten der Phasen, die während der Copolymerisation durch Unverträglichkeit oder spezifische Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten auftreten können [171].

Für die Copolymerisation höhermolekularer Makromere mit Monomeren ist insbesondere der Einfluß der Molmasse des Makromers beobachtet worden. Meist sinkt die Reaktivität mit steigender Molekülgröße. Häufig ist Neigung zur Copolymerisation der an ein Makromolekül gebundenen Doppelbindung geringer als die des analogen niedermolekularen Monomers [172]. Ausnahmen können Makromere bilden, die zu einer Strukturbildung befähigt sind [173]. Die Ergebnisse sind von dem jeweils untersuchten System abhängig, so daß keine geschlossene Theorie für die Copolymerisation von Monomeren mit Makromeren existiert. Prinzipiell neigen Systeme von Makromer/Monomer-Paaren zur Copolymerisation, wenn das der Doppelbindung des Makromers äquivalente Monomer copolymerisierbar ist.

Die Funktionalisierung des Polyurethan-Makromers mit einer methacrylischen Endgruppe erfolgt statistisch und führt bei 25% aller Makromermoleküle zu einer Funktionalisierung beider Molekülenden. Eine direkte Folge dieses Anteils doppeltfunktionalisiertem Makromers ist die partielle Vernetzung der Copolymerphase. Diese vernetzten Polymerfraktionen sind unlöslich. Der Massenanteil ist durch Abtrennung von dem in Lösung gegangenen Dispersionspolymer gravimetrisch bestimmbar. In Tabelle 3.8 sind die vernetzten Polymeranteile nach der Methode der unlöslichen Anteile für das mit Styrol copolymerisierte Polyurethan-Makromer aufgeführt.

Tab 3.8: *Vernetzte Polymeranteile für das Dispersionscopolymer des Makromers mit Styrol*

Massenverhältnis Polyurethanmakromer : MMA	Vernetzte Anteile [%]
1:1	10.5
1:5	7.5
1:10	6.0
1:20	3.4

Der Anteil vernetzten Polymers sinkt tendenziell mit Abnahme der Makromerkonzentration. Die Dispersion mit dem Polyurethan-Polymer-Phasenverhältnis von 1:1 weist mit 10.5 % den höchsten prozentualen Vernetzungsanteil auf.

Alle Dispersionen wurden unter Monomerdosierung synthetisiert. Dadurch wird das Makromer vorwiegend zu Beginn der Reaktion mit dem Monomer copolymerisieren. Dies erklärt die Abnahme des vernetzten Anteils mit steigendem Styrolanteil, da das Makromer zu Beginn der Polymerisation umgesetzt wird. Die Meßmethode bestimmt als vernetzten Anteil die in Dioxan unlöslichen Gelpartikel. Der Nachteil der Methode besteht darin, daß Gelteilchen erst oberhalb einer Mindestgröße erfaßbar sind. Copolymeranteile mit wenig Vernetzungspunkten werden nicht erfaßt.

An dieser Stelle könnte eingewendet werden, daß das Polyurethan-Makromer in disperser Phase homopolymerisierbar ist und die vernetzten Anteile polymerisiertes Makromer darstellen. Dem widerspricht, daß für das homopolymerisierte Makromer nur ein sehr geringer vernetzter Anteil < 1% bestimmt wird.

Eine Möglichkeit, das Copolymer besser zu charakterisieren, bietet die GPC. Dafür wurde das Chromatogramm des Makromer-Styrol-Copolymers aufgenommen. Dieses Chromatogramm wird mit dem einer Referenzprobe verglichen. Als Referenz ist Styrol unter Verwendung eines analogen Polyurethan-Emulgators ohne Doppelbindung polymerisiert worden, so daß die Emulgator- und Polystyrolphase als Polymerblend vorliegen. Außerdem wurde das Elugramm des Polyurethan-Makromers aufgenommen und den anderen Chromatogrammen gegenübergestellt. In Abbildung 3.7 sind die Gel-Permeations-Chromatogramme der drei Polymersysteme abgebildet.

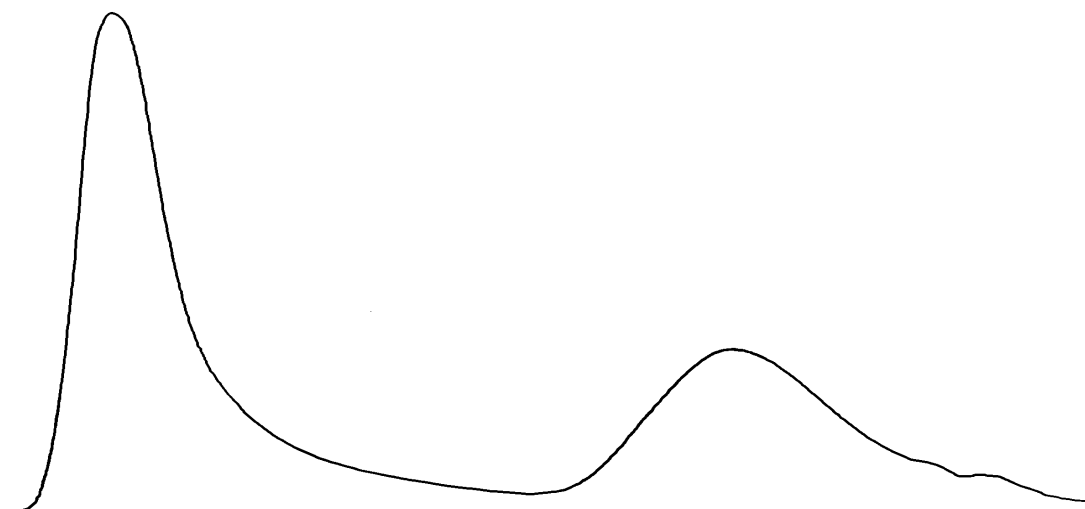
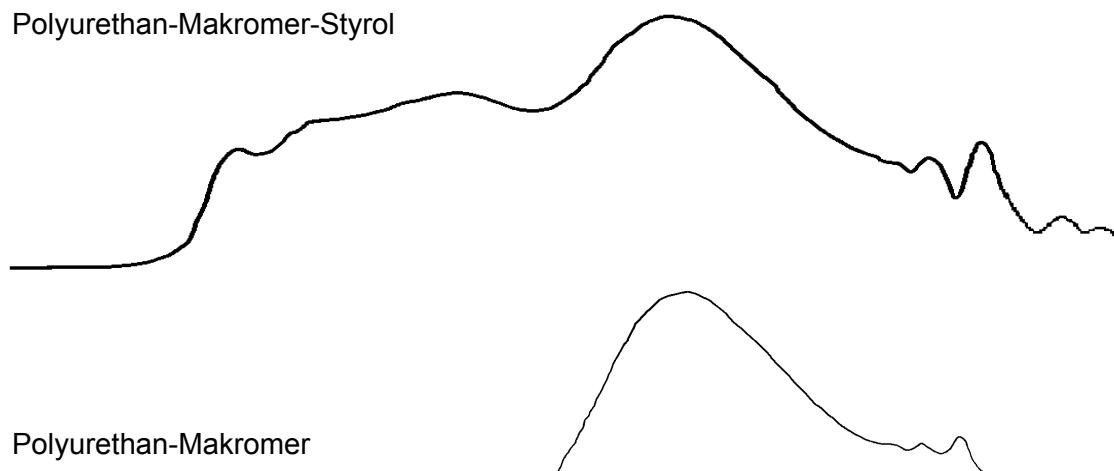
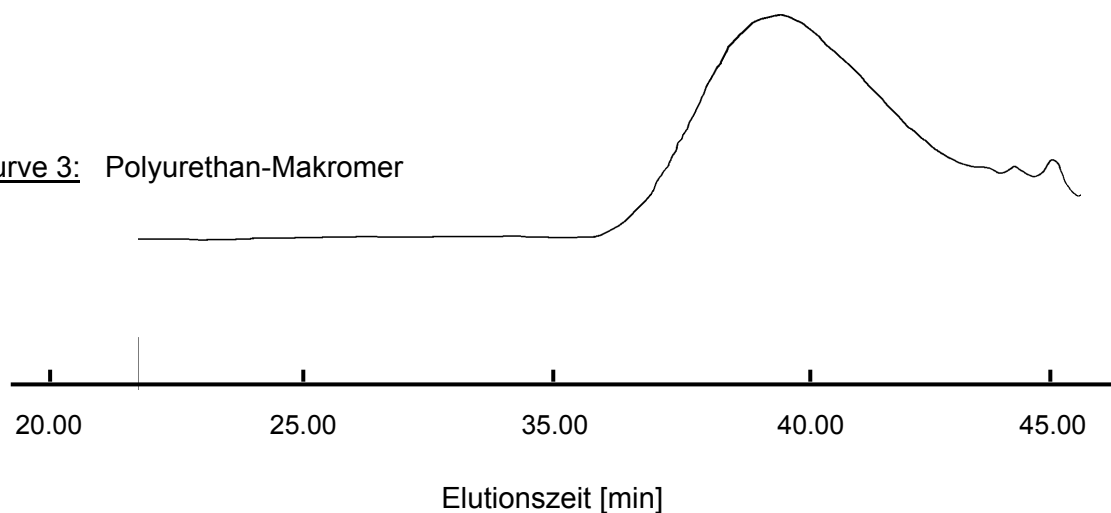
Kurve 1: Polyurethan-Styrol-BlendKurve 2: Polyurethan-Makromer-StyrolKurve 3: Polyurethan-Makromer

Abb. 3.7: Gel-Permeations-Chromatogramme des unfunktionalisierten Polyurethan-Emulgators polymerisiert mit Styrol (Kurve 1); des Polyurethan-Makromers polymerisiert mit Styrol (Kurve 2) sowie des Polyurethan-Makromers (Kurve 3)

Das Chromatogramm des Referenzpolymers (Kurve 1) weist zwei basisliniengetrennte Fraktionen auf. Der zuerst eluierte Anteil ist die hochmolekulare Polystyrolphase. Die mittlere Molmasse (häufigster Wert der Verteilung) beträgt $1,75 \cdot 10^6$ g/mol. Die zweite, zu späterem Zeitpunkt eluierte Phase kann durch Vergleich mit dem Chromatogramm des Polyurethan-

Makromers (Kurve 3) diesem zugeordnet werden. Die basisliniengetrennte Elution weist das Nebeneinandervorliegen beider Phasen nach.

Das Chromatogramm des Polyurethanmakromer-Styrol-Copolymers (Kurve 2) zeigt ein multimodales Elutionsverhalten. Das Dispersionspolymer ist im Gegensatz zu dem Blendpolymer (Kurve 3) nicht basisliniengetrennt. Es findet ein kontinuierlicher Übergang zwischen der Makromer- und der Copolymerphase statt. Der für diese Probe detektierte nicht copolymerisierte Makromeranteil ist Folge der statistischen Funktionalisierung des Polyurethans und stellt den Anteil des unfunktionalisierten Emulgators dar.

Eine quantitative Auswertung der Elugramme insbesondere für die Bestimmung des copolymerisierten Makromeranteils ist nicht möglich. Ursache hierfür ist die Abtrennung eines Teils der vernetzten Polymeranteile infolge der Probenpräparation für die GPC-Messung, wodurch das Polymerphasenverhältnis verändert wird.

Für die Abschätzung des copolymerisierten Makromeranteils ist das PUR-Syrol-Copolymer mit Methanol in einer Soxhletapparatur [174] extrahiert worden. Die löslichen Polyurethananteile wurden gravimetrisch bestimmt. Der Anteil freien Polyurethans beträgt für die PUR/St 1:1-Probe 0.19. Da der unfunktionalisierte Polyurethan-Anteil im Gesamtpolymer $0.5 * 0.25 = 0.125$ entspricht, kann der Anteil nicht copolymerisierten Makromers mit $0.19 - 0.125 \sim 0.07$ abgeschätzt werden. Der Makromerumsatz (bezogen auf den Anteil funktionalisierten Makromers) beträgt damit ~ 0.8 , d.h. 80 % der Doppelbindungen werden umgesetzt.

Der Polyurethan-Emulgator copolymerisiert trotz seiner vergleichsweise hohen Molmasse mit hydrophoben Monomeren. Damit gelingt es, den Emulgator im Zuge der Polymerisation kovalent auf der Partikeloberfläche der Latexpartikel zu verankern. Aufgrund der statistischen Funktionalisierung ist die Anbindung nicht vollständig, so daß Anteile freien Emulgators nachweisbar sind.

3.2. Polymerisationsversuche mit dem Polyurethan-Emulgator

3.2.1. Monomer-Dosierung

3.2.1.1. *Batch-Polymerisation*

Die primäre Zielstellung der Arbeit besteht in der Untersuchung der Eignung des amphiphilen Polyurethan-Makromers als polymeren Emulgator für die heterophasige Polymerisation von hydrophoben Monomeren. Um die Effektivität des synthetisierten Polyurethan-Amphiphils als Emulgator zu beurteilen, sind Polymerisationsversuche mit Styrol als Modellmonomer durchgeführt worden.

Für die Emulsionspolymerisation werden zumeist wasserlösliche Initiatoren, wie Peroxidisulfate, verwendet. Die Theorie geht davon aus, daß der in der wäßrigen Phase gelöste Initiator nach seinem Zerfall die Polymerisation mit gelöstem oder in den Micellen solubiliertem Monomer startet.

Der Verwendung der Peroxidisulfate stehen prinzipielle Nachteile entgegen [175]:

1. Das Peroxysulfat-Radikal bildet mit dem Monomer einen instabilen Halbesther, der hydrolysiert und den pH-Wert während der Polymerisation absenkt. Dadurch verringert sich die kolloidale Stabilität des Emulgators, so daß die Zugabe von pH-Wert puffernden Salzen notwendig wird.
2. Durch Hydrolyse- und Oxidationsreaktionen werden Hydroxy- und Carboxylgruppen auf der Partikeloberfläche erzeugt. Deren Beitrag zur Stabilisierung der Dispersionspartikel ist schwer abschätzbar.

Eine Möglichkeit den Initiatoreinfluß zu minimieren, ist die Verwendung eines wasserlöslichen Azoinitiators - 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(hydroxyethyl)-propionamid]. Der Initiator hat für eine Polymerisationstemperatur von 86°C eine zehnstündige Halbwertszeit [176]. Damit ist der Initiator für die Emulsionspolymerisation unterhalb des Siedepunktes von Wasser geeignet.

Die ersten Polymerisationsversuche sind unter Batch-Bedingungen mit Styrol als Modellmonomer durchgeführt worden. Die Reaktionstemperatur betrug 85°C, und die Polymerisation wurde über eine Reaktionszeit von 6 Stunden geführt. Um die Eignung des Polyurethans als Emulgator zu überprüfen, wurde das Phasenverhältnis Polyurethan/Styrol variiert. Die Partikelgrößen der erhaltenen Latices sind in Tabelle 3.9 zusammengefaßt.

Tab. 3.9: Polymerisation des Polyurethanemulgators mit Styrol im Batch

Versuch	Polyurethan/ Monomer (Massenverhältnis)	d_n^* [nm] (PCS)	d_w^* [nm] (PCS)	Feststoffgehalt
PS1b	1:1	54	68	0.295
PS2b	1:2	57	75	0.302
PS3b	1:3	70	91	0.246 Latex enthält sedimentierte Partikel
PS4b	1:4	91	107	0.228 Latex enthält sedimentierte Partikel und Polymerbelag an Reaktorwand

*(Messung durch PCS - Zetasizer)

Der Feststoffgehalt der Dispersionen nach der Polymerisation erreicht für PS1b(1:1) und PS2b (1:2) nahezu den theoretischen Wert von 0.3. Das entspricht unter Berücksichtigung der Fehlergrenze einem vollständigen Umsatz der Polymerisation. Die Zahlenmittel der Partikeldurchmesser der Latices sind kleiner als 100 nm.

Die Polymerisation unter Batch-Bedingungen verläuft lediglich bis zu einem Emulgator-Styrol-Verhältnis von 1:2 optimal. Bei höheren Monomerphasenanteilen enthalten die Dispersionen makroskopische Polymerpartikel mit einer Partikelgröße $>40 \mu\text{m}$ (Siebrückstand). Außerdem bilden sich Polymerbeläge an der Reaktorwandung und am Rührer, so daß der Feststoffgehalt der Dispersionen unterhalb des theoretischen Wertes liegt.

Eine Möglichkeit, die Polymerisation mit höherem Monomeranteil und einem Festkörper ≥ 0.3 durchzuführen, bietet die Synthese mit Dosierung des Monomers. In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Polymerisation unter Dosierbedingungen untersucht.

3.2.1.2. Monomerdosierung

Die Polymerisation mit einem höheren Monomerphasenanteil erfolgte unter der Bedingung konstanter Monomerdosierung (parallel wurde die wäßrige Initiatorlösung dosiert). Um den Anteil der freien Monomerphase gering zu halten, muß die Geschwindigkeit der Dosierung dem Monomerumsatz angepaßt werden. Diese Technik wird als Polymerisation unter „starved feed“-Bedingungen bezeichnet. Voraussetzung für die Wahl des Dosierregimes ist die Kenntnis der Polymerisationsgeschwindigkeit. Kinetische Untersuchungen in Kapitel 3.2.2 zeigen, daß das System mit der für die Emulsionspolymerisation typisch hohen Geschwindigkeit polymerisiert. Für die gewählte Dosierung wird eine Polymerisation unter „starved feed“-Bedingungen angenommen.

Mit der Technik der Monomerdosierung sind Latices mit einem sehr geringen Emulgatoranteil polymerisierbar. Es können stabile Dispersionen mit einem prozentualen Anteil des Emulgators am Gesamtpolymer von $< 5 \text{ Masse-\%}$ synthetisiert werden.

In Tabelle 3.10 sind die Partikeldurchmesser der Latices für unterschiedliche Emulgator-Monomer-Verhältnisse zusammengefaßt. Die Dispersionen wurden mit einem Feststoffanteil von 0.3 synthetisiert.

Tab. 3.10: Partikeldurchmesser von Latices mit Monomerdosierung

PUR/Styrol (Massen- verhältnis)		Emulgator- konzentration [g/g _{Latexpolymer}]	d _n * [nm]	d _w * [nm]	Poly- dispersität d _w /d _n	Partikel- anzahl [x10 ¹⁵ ml ⁻¹]	Anzahl Latex- partikel/g _{PU} [x10 ¹⁶ g ⁻¹]
PS1d	1:1	0.5000	45	57	1.27	2.905	1.937
PS2d	1:2	0.3333	50	59	1.18	2.620	2.690
PS3d	1:3	0.2500	46	59	1.28	2.620	3.493
PS4d	1:4	0.2000	48	58	1.21	2.758	4.597
PS5d	1:5	0.1667	60	74	1.23	1.328	2.656
PS9d	1:9	0.1000	69	80	1.16	1.051	3.503
PS15d	1:15	0.0625	77	86	1.12	0.846	4.512
PS20d	1:20	0.0476	80	93	1.16	0.669	4.683

*(Messung durch PCS - Zetasizer)

Prinzipiell ist eine Zunahme der Partikeldurchmesser in Abhängigkeit des Phasenverhältnisses Emulgator/Styrol beobachtbar. Für die Latices PS3d (1:3) und PS4d (1:4) wird kein signifikanter Unterschied der Durchmesser beobachtet; gegenüber dem Latex PS2d (1:2) ist sogar eine geringe Abnahme zu verzeichnen. Ursächlich hierfür können geringfügige Unterschiede der Reaktionsbedingungen während der einzelnen Versuche sein, obwohl subjektiv unter gleichartigen Bedingungen gearbeitet wurde.

Die Breite der Partikelgrößenverteilung wird nach dem Polydispersitätsindex P_D als Quotient des gewichts- und zahlenmittleren Durchmessers d_w/d_n definiert [177]. Latices mit einem Polydispersitätsindex $P_0 < 1.05$ werden definitionsgemäß als monodispers bezeichnet.

Die synthetisierten Polyurethan-Styrol-Latices sind demnach polydispers, wobei der Polydispersitätsindex mit steigendem Polystyrolgehalt tendenziell abnimmt.

Die Anzahl der gebildeten Latexpartikel wird durch die Emulgatorkonzentration beeinflusst. Die berechneten Werte für die Anzahl der initiierten Partikel pro Gramm Emulgator streuen stark. Tendenziell nimmt die Anzahl der initiierten Latexpartikel mit Verringerung der Emulgatorkonzentration zu.

Nach der Smith-Ewart-Theorie für die Emulsionspolymerisation beträgt die exponentielle Abhängigkeit der Partikel- von der Emulgatorkonzentration $[N_p] \sim [E]^{0,6}$. Untersuchungen der Emulsionspolymerisation von Styrol unter Verwendung von Polyesteremulgatoren ergaben einen Exponenten von 0.91 [178]. Diese nahezu lineare Abhängigkeit mit einem Exponenten nahe 1 weist eine Partikelbildung aus mit Emulgator stabilisierten Monomertröpfchen hin. Cuirassier et al. [16] beobachteten für die Emulsionspolymerisation von Styrol mit Polyester-Emulgatoren, daß nahezu alle initialen monomergequollene Micellen zu Latexpartikeln polymerisieren. Die Autoren führen dieses Verhalten auf die geringe Diffusionsneigung der makromolekularen Emulgatormoleküle innerhalb der wäßrigen Phase zurück.

In Abbildung 3.8. sind Durchmesser der Latexpartikel als Funktion des Logarithmus des reziproken Emulgator-Massenanteils dargestellt.

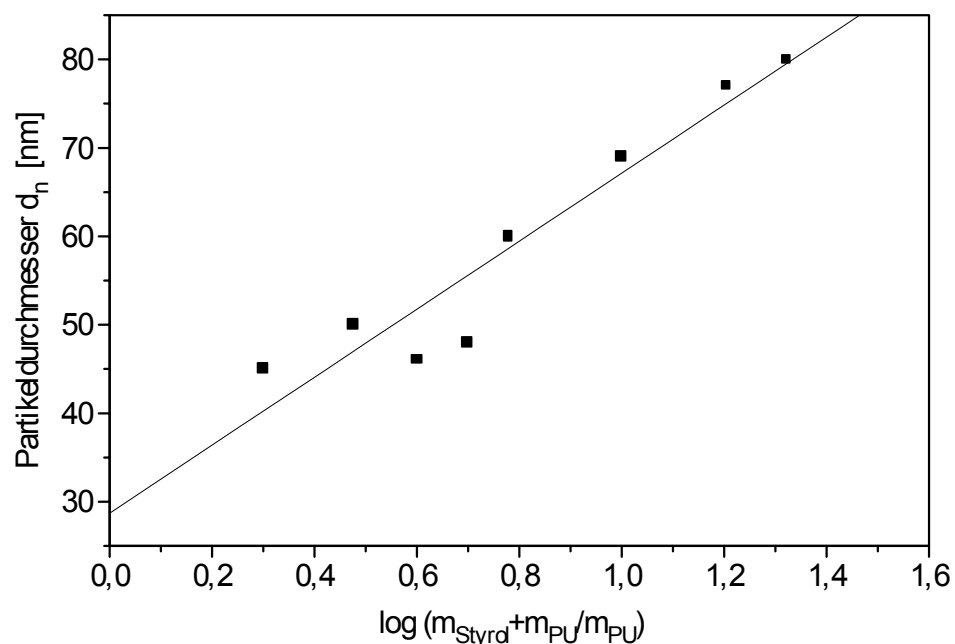


Abb. 3.8: Partikeldurchmesser der Latices versus $\log(1/w_{PU})$, durchgezogene Linie entspricht linearer Regression

Die Auftragung der Partikeldurchmesser über dem Logarithmus des Monomeranteils zeigt einen Anstieg der Partikeldurchmesser, der proportional zur Zunahme des Monomeranteils ist. Die Anzahl der Latexpartikel wird durch die Konzentration des Emulgators festgelegt.

Mit Zunahme der Monomerkonzentration nimmt die Anzahl der initiierten Partikel zu. Die Relation zwischen der Emulgatorkonzentration $[E]^x$ und der Partikelanzahl $[N_p]$ weist auf einen Exponenten $x < 1$ hin. Das bedeutet, daß die Partikelanzahl mit Abnahme der Emulgatorkonzentration relativ zunimmt. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Versuche der Polymerisation mit dem PUR-Emulgator unter Monomerdosierung durchgeführt worden sind und nur ein qualitativen Vergleich mit der oben erwähnten Polymerisation mit Polyester-Emulgatoren möglich ist. Das Modell der Polymerisation sollte aber prinzipiell auf die PUR-Emulgatoren übertragbar sein. Der vorrangige Mechanismus der Partikelbildung stellt die Initiierung monomergequollener Emulgator-Partikel dar. Die Partikelbildung durch Eintritt von Primär- oder Oligomerradikalen in monomergequollene Micellen wird als micellare Nukleierung [179] bezeichnet. In der klassischen Emulsionspolymerisation wird typischerweise nur eine von 100 bis 1000 Micellen zu einem Latexpartikel [180]. Ein anderer Mechanismus der Partikelbildung, die homogene Nukleierung, geht von einer Initiierung der in der wäßrigen Phase gelösten Monomermoleküle durch Radikale aus. Die Oligomerradikale fallen aufgrund ihrer verminderten Wasserlöslichkeit aus und werden durch Tensidmoleküle gegen Agglomeration stabilisiert. Dieser Mechanismus setzt die Diffusionsfähigkeit der Tensidmoleküle voraus, die für den PUR-Emulgator ausgeschlossen werden kann. Außerdem ist für hydrophobe Monomere wie Styrol mit relativ niedriger Wasserlöslichkeit ($[M]_{aq} < 15 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$) die micellare Nukleierung als Mechanismus der Partikelbildung bevorzugt [181].

Die Initiierung emulgatorstabilisierter Monomertröpfchen stellt demgegenüber für die Mini- [182,183] und Mikroemulsionspolymerisation [184] den dominierenden Mechanismus der Partikelbildung dar. Für die Miniemulsionspolymerisation wird angenommen, daß typischerweise jedes zwanzigste Tröpfchen zu einem Latexpartikel polymerisiert. Die übrigen Micellen dienen als Monomerreservoir. Die Ursache für den bevorzugten Mechanismus der Bildung der Latexteilchen aus Monomertröpfchen wird, wie für die Emulsionspolymerisation mit Polyester-Emulgatoren, in der geringen Diffusionsfähigkeit der Tensidmoleküle gesehen. Die geringe Diffusion der Tenside ist für die Miniemulsion durch den Zusatz von hydrophoben Cotensiden bedingt, die zur Ausbildung einer Tensid-Cotensid-Phase führen. Polymere Emulgatoren weisen demgegenüber allein durch die höhere molekulare Masse niedrige Diffusionskoeffizienten auf, so daß die micellare Initiierung für das untersuchte System als vorherrschender Mechanismus der Partikelbildung angenommen werden kann.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM) der synthetisierten Latexpartikel zeigt Abbildung 3.9.

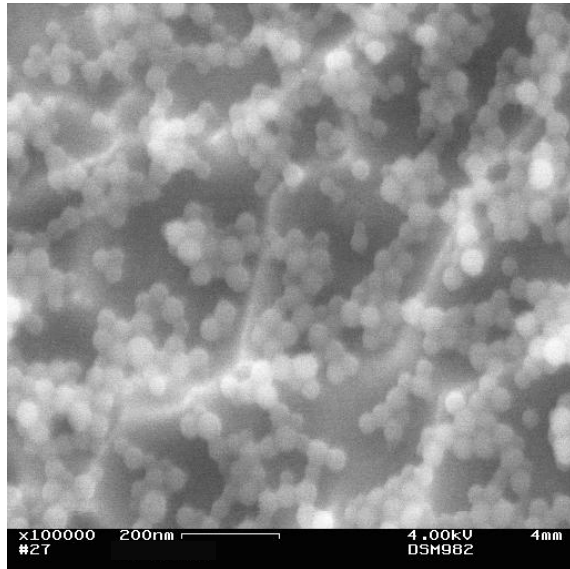


Abb. 3.9.a: REM-Aufnahme
Latexpartikel PUR:Styrol 1:1

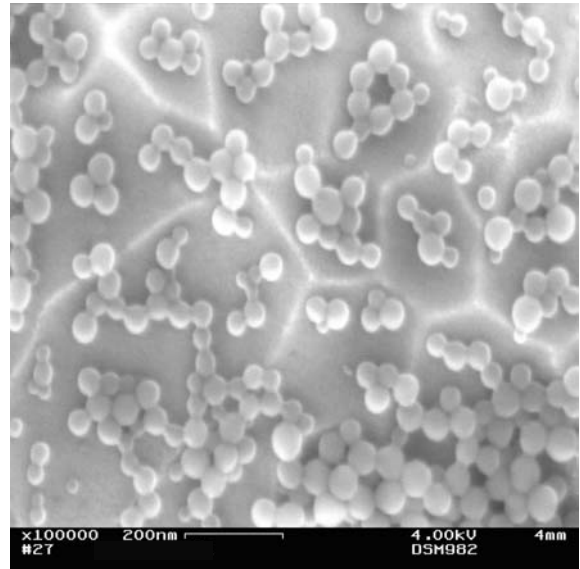


Abb. 3.9.b: REM-Aufnahme
Latexpartikel PUR:Styrol 1:3

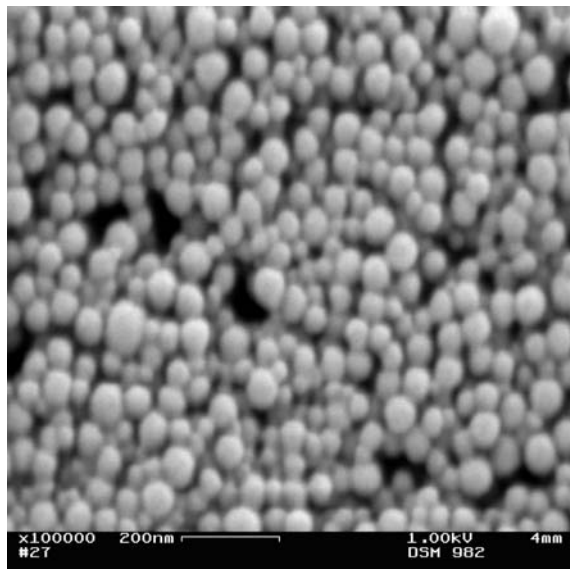


Abb. 3.9.c: REM-Aufnahme
Latexpartikel PUR:Styrol 1:5

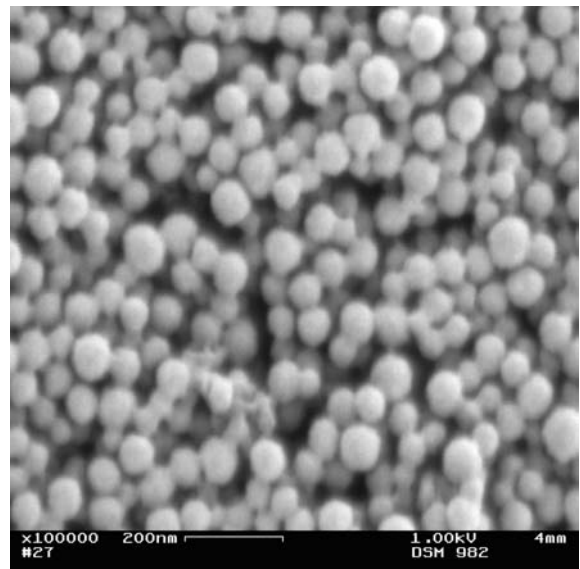


Abb. 3.9.d: REM-Aufnahme
Latexpartikel PUR:Styrol 1:9

Die Latexpartikel weisen eine sphärische Gestalt mit einer glatten, geschlossenen Oberfläche auf. Die Partikel mit dem Phasenverhältnis PS1d (1:1) sind deformiert und an den Randzonen koalesziert, was auf eine partielle Verfilmung der Teilchen während der Probenpräparation zurückgeführt werden kann. Verantwortlich dafür ist der hohe Polyurethananteil.

Die Aufnahmen zeigen, daß die Partikel eine relativ einheitliche Größenverteilung aufweisen. Es sind keine Partikel mit Durchmessern >150 nm nachweisbar. Insbesondere die Teilchenagglomeration zu submikroskopischen Partikeln ist unter den Bedingungen der Monomerdosierung vernachlässigbar.

Das amphiphile Polyurethan-Makromer kann unter Verwendung der aus der Emulsionspolymerisation bekannten Synthesetechniken gut als Emulgator für die Polymerisation von hydrophoben Monomeren eingesetzt werden. Es sind stabile, feinteilige Dispersion mit einem Polymerphasenanteil des Emulgators unter 5 Masse-% darstellbar. Die Durchmesser der Latexteilchen betragen in Abhängigkeit des Emulgator-Monomer-Verhältnisses 50 - 100 nm. Damit ist das Polyurethan-Makromer trotz seines von den niedermolekularen Tensiden abweichenden kolloidchemischen Verhaltens als polymerer Emulgator für die heterophasige Polymerisation gut geeignet.

3.2.2. Kinetische Untersuchungen der Polymerisation

3.2.2.1. *Dilatometrie*

Die phänomenologische Betrachtung der Eignung des amphiphilen Polyurethans als polymeren Emulgator für die Emulsionspolymerisation beantwortet Fragen bezüglich des Mechanismus der Polymerisation nur unzureichend. Der vorliegende Abschnitt hat Untersuchungen für ein tiefergehendes Verständnis der Polymerisation zum Gegenstand. Vordergründig sollen Fragen des Wachstums der Partikel, der Reaktionsgeschwindigkeit und kinetischer Besonderheiten diskutiert werden. Ein Ziel besteht in der qualitativen Beschreibung des Reaktionsablaufes an dem Modellsystem Polyurethan-Styrol. Insbesondere sollen die Untersuchungen Hinweise auf das Reaktionsverhalten im Vergleich mit der klassischen Emulsionspolymerisation liefern.

Für die kinetische Untersuchung der Polymerisation ist eine Reihe von Methoden bekannt. Als zu messende Größen kommen die Konzentration der Reaktanden und Reaktionsprodukte oder ihnen proportionale physikalische Größen, wie beispielsweise Dichte und Brechungsindex, in Betracht. Die Konzentration der Reaktanden ist durch Gaschromatographie und Spektroskopie, die der Reaktionsprodukte beispielsweise durch Gravimetrie bestimmbar. Die Messung, der dem Umsatz proportionalen Dichte- bzw. Volumenänderung, ist durch Densimetrie bzw. Dilatometrie möglich.

Eine Alternative besteht in der Messung des mit der chemischen Reaktion verbundenen Wärmestroms. Die der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit direkt proportionale Wärmetönung kann durch kalorimetrische Messungen erfaßt werden. Ein weiterer Vorteil ist, daß die Meßwerte online aufgezeichnet werden können.

Für die vorgestellten Untersuchungen sind die Dilatometrie und die Kalorimetrie als Methoden benutzt worden.

Die Dilatometrie hat überall dort Bestand, wo eine Voruntersuchung an unbekannten Systemen ohne großen apparativen Aufwand erfolgen soll. Sie verfolgt die dem Umsatz proportionale Volumenkontraktion während des Reaktionsverlaufs. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch Differentiation der integralen Größe *Umsatz* bestimmt werden. Der wesentliche Nachteil besteht in der Vervielfachung von Meßungenauigkeiten durch die Differentiation. Die Kalorimetrie bietet demgegenüber den Vorteil der direkten Messung der differentiellen Größe *-Reaktionsgeschwindigkeit-*, wodurch sehr genaue Werte einen detaillierten Einblick in das Reaktionsgeschehen ermöglichen.

Da in der Literatur keine Untersuchungen zum Mechanismus oder der Geschwindigkeit von Polymerisationen mit vergleichbaren Emulgatorsystemen vorliegen, ist mit der Untersuchung der Polymerisation mittels dilatometrischer Messungen begonnen worden.

In Abbildung 3.10 ist der Umsatz-Zeit-Verlauf für das Modellsystem Polyurethan-Styrol dargestellt. Die Messungen sind für ein Monomer-Emulgator-Massenverhältnis von 1:1 bei 50°C durchgeführt worden. Die Kurven sind unter identischen Bedingungen zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messungen aufgenommen worden.

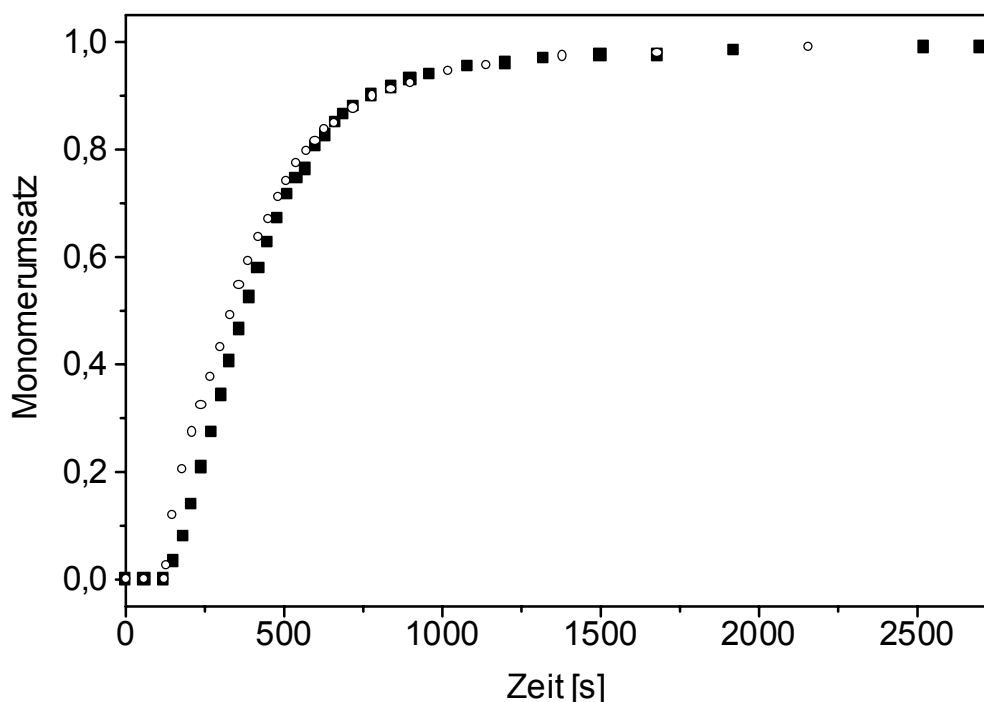


Abb. 3.10: Dilatometrische Umsatz-Zeit-Kurve für die Polymerisation PUR/Styrol 1:1 bei 50°C; 0.5 Mol% APS, Messung P 01/ P 02

Die Meßkurven zeigen, daß das System mit einer hohen Geschwindigkeit polymerisiert. Die Polymerisation erreicht nach 360 s einen Umsatz von 0.5 und nach 1070 s einen von 0.95 . Die mittlere Polymerisationsgeschwindigkeit beträgt bis zu einem 95%igen Umsatz $0.667 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Schlecht reproduzierbar ist die Zeitspanne zwischen Initiatorzugabe und Reaktionsstart. Insbesondere für niedrige Initiatorkonzentrationen ist diese Phase nicht reproduzierbar. Die Tatsache, daß trotz identischer Probenzusammensetzung und -vorbereitung unterschiedlich lange Perioden beobachtet werden, weist auf eine Induktionsphase hin, in der Spuren von Sauerstoff den Start der Polymerisation inhibieren.

Die in Abbildung 3.10 gezeigte Polymerisation mit einem Emulgator-Monomer-Verhältnis von 1:1 verläuft unter den, in der Smith-Ewart-Theorie als Phase III bezeichneten Bedingungen, d.h. unter Monomerverarmung ab. Voraussetzung dafür ist, daß das Monomer der Quellung der Latexteilchen dient und keine separate Monomerphase vorliegt. Das durch Gaschromatographie bestimmte Solubilitätsvermögen des Emulgators für Styrol beträgt (für 20°C) $1.15 \text{ g}_{\text{Styrol}}/\text{g}_{\text{Emulgator}}$. Unter der Annahme, daß dieses Verhältnis bei Reaktionstemperatur nicht wesentlich erniedrigt wird, polymerisiert das System unter Monomerverarmung.

Die Reaktionsgeschwindigkeit r der Polymerisation ist aus der bestimmten Umsatz-Zeit-Kurve mit Gl. 3.5 berechenbar:

$$r = n_{m,0} / V_R \cdot dX/dt \quad (3.5)$$

In Abbildung 3.11 sind die berechneten Polymerisationsgeschwindigkeits-Zeit-Kurven der Messung PS 01/PS 02 (Abb.3.10) dargestellt.

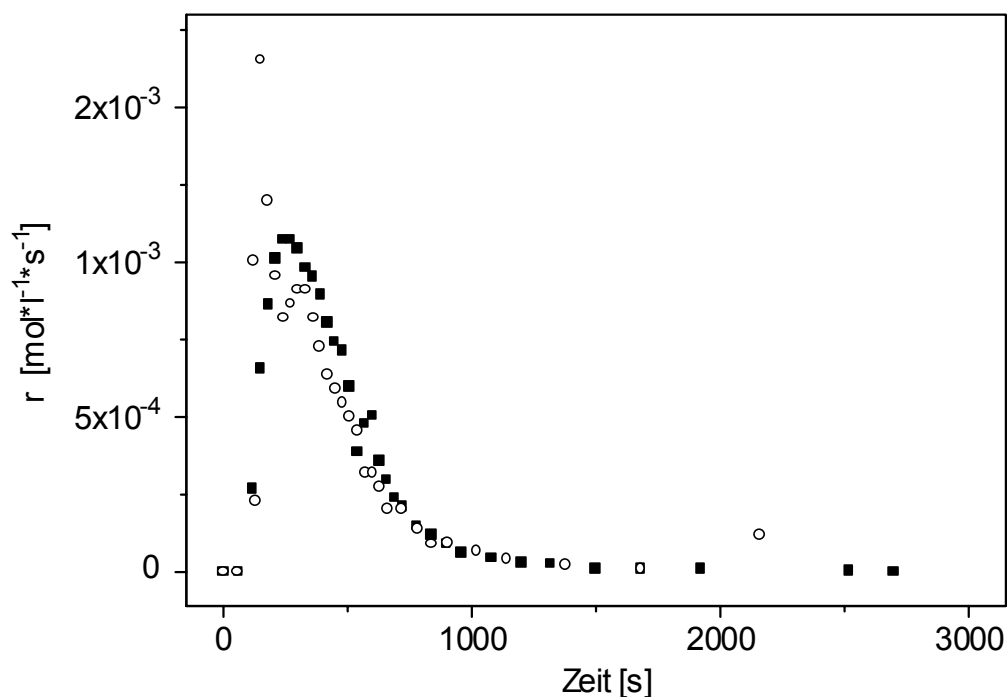


Abb. 3.11: Berechnete Polymerisationsgeschwindigkeits-Zeit-Kurve der Messungen aus Abbildung 3.10

Die Polymerisation erreicht innerhalb 250-260 s ihre maximale Geschwindigkeit. Dieser Maximalwert entspricht einem Umsatz von etwa 0.25 . Nach Erreichen des kritischen Umsatzes nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Aufgrund der Berechnung der Polymerisationsgeschwindigkeit als differentielle Größe und dem damit verbundenen starken Einfluß von Meßungenauigkeiten ist der Polymerisationsverlauf nur qualitativ diskutierbar.

Die berechneten Kurven verdeutlichen die Grenze der Dilatometrie, die in dem großen Einfluß geringer Meßabweichungen auf differentielle Änderungen besteht. Die berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten zeigen lediglich den zeitlichen Verlauf, die absoluten Werte weichen jedoch erheblich voneinander ab.

Im nächsten Schritt wurde der Einfluß der Initiatorkonzentration auf den Umsatz-Zeit-Verlauf untersucht. In Abbildung 3.12 sind die Umsatz-Zeit-Kurven für die Polymerisation des für unterschiedliche Initiatorkonzentrationen dargestellt.

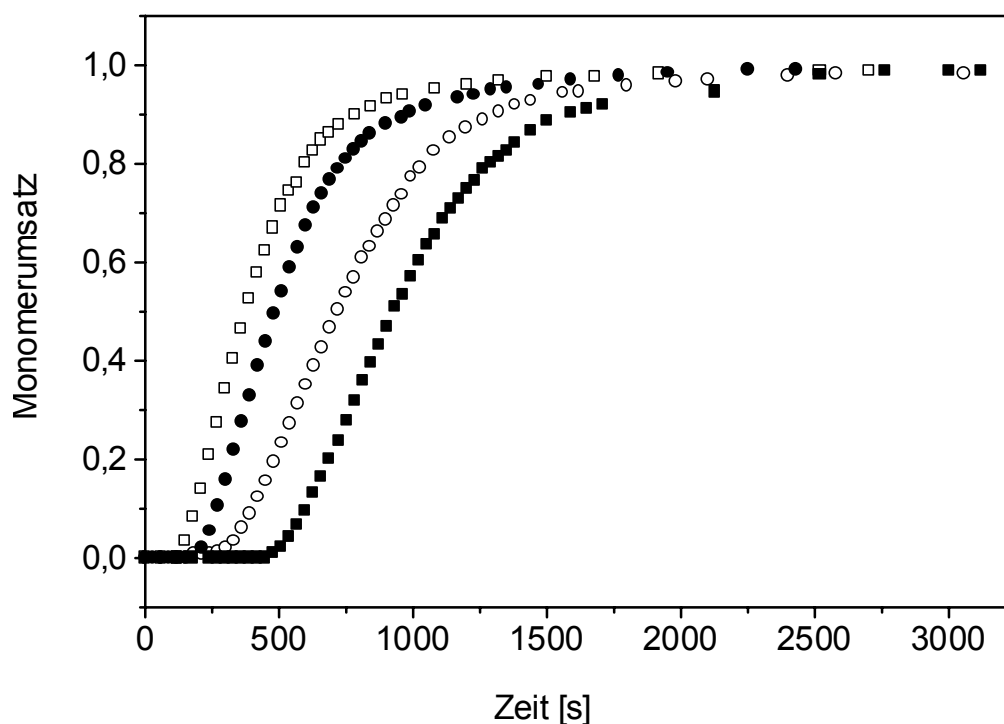


Abb. 3.12 *Dilatometrische Umsatz-Zeit-Kurven für die Polymerisation von PUR/Styrol 1:1 mit unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen:*

□ 0.5 Mol% ; ● 0.3 Mol%; ○ 0.1 Mol%; ■ 0.05 Mol% APS

Die Polymerisation wird durch die Initiatorkonzentration beeinflusst. Tendenziell ist mit abnehmender Initiatorkonzentration eine Verringerung des Anstiegs der Meßkurven und damit der Geschwindigkeit der Polymerisation verbunden.

Für die Diskussion der experimentellen Ergebnisse kann der allgemeine kinetische Ansatz der Polymerisationsgeschwindigkeit der Emulsionspolymerisation (Gl. 3.6) herangezogen werden.

$$R_P = k_P C_{M,LT} n N_P / N_A \quad (3.6)$$

Die Gleichung stellt die Wachstumsreaktion der Polymerisation, erweitert um das Produkt der mittleren Radikalzahl n und der Partikelanzahl N_P dar. Der Ansatz faßt die Latexpartikel als diskrete Reaktionsräume mit einer Anzahl polymerisierender Zentren repräsentiert durch die mittlere Anzahl an Radikalen auf.

Die Polymerisation von Styrol mit dem PUR-Emulgator kann unter der Voraussetzung der Kenntnis der Partikelanzahl, der Monomerkonzentration und der mittleren Radikalanzahl prinzipiell mit Gleichung 3.6 beschrieben werden.

Die Umsatz-Zeit-Kurven der Polymerisation in Abbildung 3.12 sind unter vergleichbaren Bedingungen gemessen worden. Die Wachstumskonstante k_P für Styrol beträgt bei 50°C 237 l mol⁻¹s⁻¹ [185]. Die Monomerkonzentration in den Partikeln $C_{M,LT}$ ist, da unterhalb des Quellungsgleichgewichtes polymerisiert wird, vom Polymerisationsumsatz abhängig. Die mittlere Radikalanzahl pro Latexpartikel wird von der Partikelgröße und der umsatz-abhängigen Viskosität innerhalb der Partikel bestimmt.

Die Partikelgröße der Latexteilchen ist nach der Polymerisation bestimmt worden. Die Anzahl der Latexpartikel ist aus den Partikeldurchmessern nach Gleichung 3.7 direkt berechenbar.

$$N_P = \frac{6 W_{Polymer}}{\pi \bar{d}_{LT}^3 \rho_{Polymer}} \quad (3.7)$$

Für die Berechnung sind die durch Photokorrelations-Spektroskopie bzw. FFF gemessenen massen- bzw. volumenmittleren Partikeldurchmesser eingesetzt worden.

In Tabelle 3.11 sind die gemessenen Durchmesser und die daraus berechneten Partikelanzahlen N_P der polymerisierten Latices angegeben.

Tabelle 3.11: Durchmesser und berechnete Anzahl der Latexpartikel für die Latices

Latex	$c_{\text{Initiator}}$ [mol%]	Massen-(Volumen)mittlere Partikeldurchmesser			Partikelanzahl N_P [$10^{15} \cdot \text{ml}^{-1}$]		Mittlere Polymerisations- geschwindigkeit [$10^{-4} \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	
		d_w PCS [nm]	d_w FFF [nm]	\bar{d}_{LT} FFF [nm]	kalkuliert aus d_w PCS	kalkuliert aus \bar{d}_{LT} FFF	X=0.5*	X=0.95*
PUR-St	-	35	-	-	6.187	-	-	
PUR-PSt 1	0.5	39	33	30	4.53	9.963	13.60	6.67
PUR-PSt 2	0.3	40	35	31	4.20	9.030	10.45	5.75
PUR-PSt 3	0.1	44	38	34	3.16	6.844	7.67	4.51
PUR-PSt 4	0.05	46	39	36	2.76	5.766	7.08	3.77

* mittlere Polymerisationsgeschwindigkeit bis zu einem Umsatz X von 0.5 und 0.95

Die Verringerung der Initiatorkonzentration führt zu einem Anstieg der mittleren Partikeldurchmesser, wodurch die Anzahl der Partikel sinkt. In Abbildung 3.13 sind die mittels FFF gemessenen Kurven der Partikelgrößenverteilung aufgeführt.

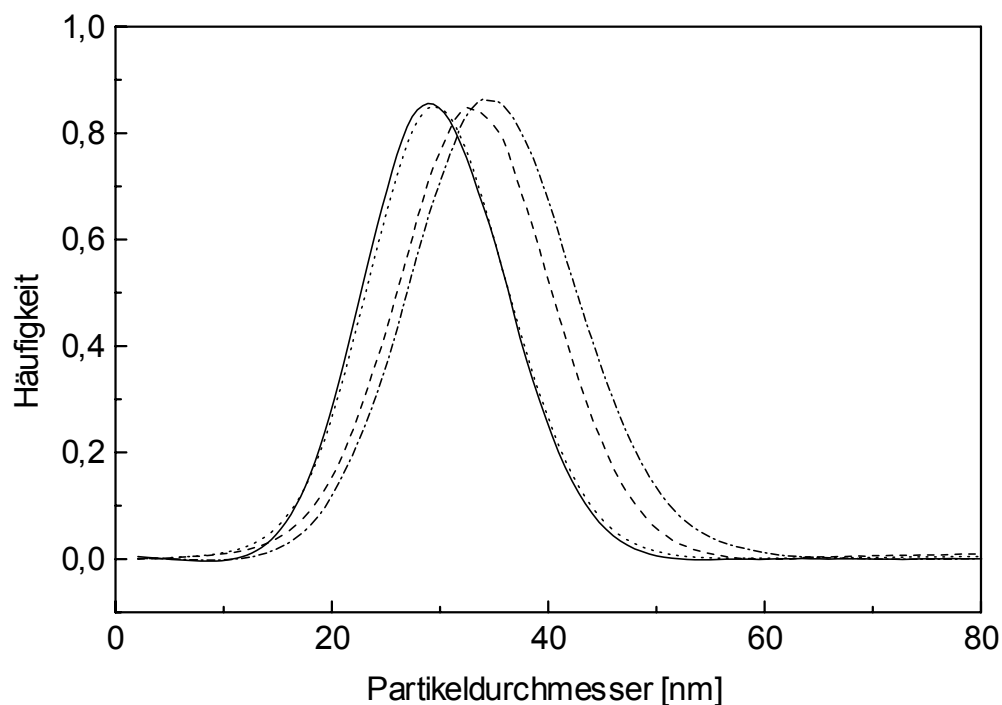


Abb. 3.13: Normierte Partikelgrößenverteilung für verschiedene Initiatorkonzentrationen
 — 0.5 mol%, 0.3 mol%, --- 0.1 mol%, - - - 0.05 mol%

Die Messungen zeigen, daß die Partikelgrößen mit abnehmender Initiatorkonzentration zu größeren Durchmessern verschoben wird. Die Breite der Verteilungen ist konstant.

Die Initiatorkonzentration beeinflusst direkt die „Teilchenbildung“ und damit die Anzahl der initiierten Partikel. Wie in Abschnitt 3.2.1.1 diskutiert, wird von der Solubilisation des hydrophoben Monomers in den Polyurethan-Emulgatorpartikeln ausgegangen. Vor der Polymerisation liegen emulgatorstabilisierte Monomertröpfchen vor. Deren Anzahl ist aus den Lichtstreuendaten kalkulierbar und beträgt unter den als Randbedingungen gewählten Parametern ca. $2.04 \times 10^{15} \text{ ml}^{-1}$. In allen Experimenten verringerte sich durch die Polymerisation die Anzahl der anfänglich vorhandenen Micellen. Dies bedeutet, daß nicht alle monomergequollenen Emulgatorpartikel initiiert werden und zu Latexpartikeln polymerisieren. Die Abhängigkeit der Partikelanzahl von der Initiatorkonzentration kann grafisch ermittelt werden. In Abbildung 3.14 ist der dekadische Logarithmus der Partikelanzahl als Funktion des Logarithmus der Initiatorkonzentration dargestellt.

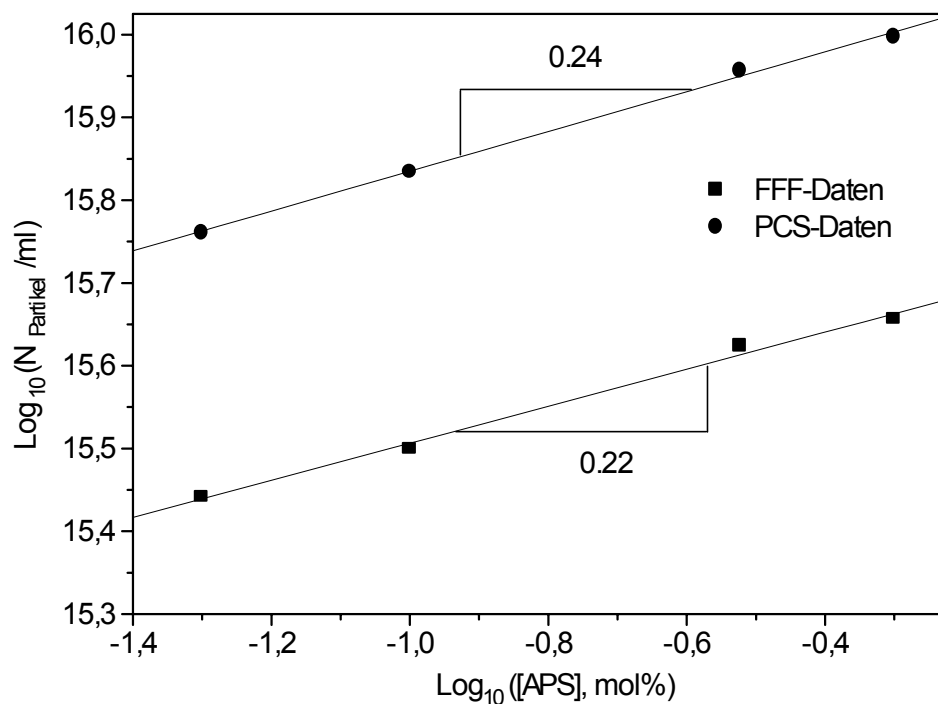


Abb. 3.14: Doppeltlogarithmischer Plot der Partikelanzahl N_P in Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration

Die Abhängigkeit der Partikelanzahl von der Initiatorkonzentration kann durch folgende arithmetische Beziehungen formuliert werden:

$$N_P \sim [\text{APS}]^{0.24} \text{ (FFF-Daten)}$$

$$N_P \sim [\text{APS}]^{0.22} \text{ (PCS-Daten)}$$

Die Exponenten sind unabhängig von der Meßmethode der Partikelgrößenbestimmung konsistent.

Der Wert des Exponenten der Initiatorkonzentration für die Partikelanzahl ist mit ca. 0.2 geringer als der für die klassische Emulsionspolymerisation angegebene von 0.4 [186]. Andererseits werden für die Miniemulsionspolymerisation ebenfalls geringere Werte ~ 0.3 [187] bzw. 0.3-0.4 [188] gefunden.

Die Beeinflussung der Partikelanzahl durch die Initiatorkonzentration ist für das Modell der Initiierung monomergequollener PUR-Emulgatorpartikel auf den ersten Blick nicht schlüssig, da die Anzahl der initialen Micellen (stabilisierte Monomertröpfchen) vorgegeben ist. Die experimentellen Werte zeigen jedoch, daß durch die Polymerisation deren Anzahl verringert wird. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß in Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration nur ein Teil der Monomertröpfchen initiiert wird und zu Latexpartikeln polymerisiert. Die restlichen Tröpfchen dienen als Monomerreservoir aus denen Monomer in die polymerisierenden Latexteilchen diffundiert. Ein solches Verhalten ist für die Mikroemulsionspolymerisation beschrieben. Das ist insofern bemerkenswert, da Mikroemulsionen thermodynamisch stabile Systeme sind. Antonietti et al. [189] führen die Diffusion von Monomer in initiierte Micellen auf entropische Effekte durch synthetisierte Polymerketten zurück. Die Überlegung geht davon aus, daß ein in einer Micelle synthetisiertes, gelöstes Makromolekül aufgrund seiner Knäuelgröße eine nichtideale, gestauchte Konformation annimmt und somit die Entropie verringert wird. Diesen Entropieanteil gleicht das System durch Diffusion von Monomer aus nicht initiierten Micellen aus. Die Anzahl der Partikel nimmt während der Polymerisation ab.

Ähnliche Untersuchungen der Miniemulsionspolymerisation konnten nachweisen, daß durch einen Anteil von hochmolekularem Polymer (1 Masse% Polystyrol) in den Micellen die Anzahl der nukleierten Tropfen zunimmt. Die Anzahl der Monomertropfen vor der Polymerisation und der resultierenden Latexpartikel ist dann nahezu gleich [190]. Als Ursache wird die Erhöhung der Wahrscheinlichkeit des Radikaleintritts in solche Micellen diskutiert.

3.2.2.2. Reaktionskalorimetrie

Der wesentliche Nachteil der Dilatometrie besteht darin, daß eine dem Umsatz proportionale Größe gemessen wird. Die zugehörigen berechneten Reaktionsgeschwindigkeits-Zeit-Kurven sind insbesondere für Reaktionsphasen, die mit einer schnellen Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit einhergehen, wenig aussagefähig. Einen detaillierteren Einblick in das Polymerisationsgeschehen ermöglicht die Messung einer der Polymerisationsgeschwindigkeit direkt proportionalen Größe. Als solche bietet sich die Bestimmung der Wärmetönung der Polymerisation mittels der Kalorimetrie an.

3.2.2.2.1. Experimentelles

Die dilatometrischen Messungen konnten den prinzipiellen Umsatz-Zeit-Verlauf der Polymerisation zeigen. Durch direkte Messung der Polymerisationsgeschwindigkeit können Informationen erhalten werden, die eine Einteilung der Polymerisation in verschiedene Perioden ermöglicht und Auskunft über Besonderheiten, wie z. B. den Gel- oder Glaseffekt Auskunft gibt.

Für die Untersuchung ist die Technik der absatzweisen Polymerisation mit einem Saatlatex angewendet worden [191]. Bei dieser Methode ist unter der Voraussetzung des Ausschlusses der Neubildung und Agglomeration von Partikeln während der Polymerisation die Anzahl der Latexpartikel festgelegt. Bei der absatzweisen Polymerisation wird einem Saatlatex weiteres Monomer zudosiert, das die vorhandenen Latexpartikel aufquillt und anschließend polymerisiert wird. Überschüssiges Monomer bildet ein Depot in Form von Monomertropfen. Diese Bedingungen entsprechen der Phase II der Smith-Ewart-Theorie für die Emulsionspolymerisation.

Der Saatlatex wurde durch Polymerisation von Styrol mit dem Polyurethan-Emulgator im isoperibolen Kalorimeter synthetisiert. Das Phasenverhältnis des Emulgators und des Monomers beträgt 1:1 Massenanteile. Dieses Verhältnis liegt unterhalb des experimentell bestimmten Quellungsgleichgewichtes der Emulgatordispersion, so daß das Vorliegen einer separaten Monomerphase ausgeschlossen werden kann. Damit verläuft das Experiment unter der Bedingung der Monomerverarmung, die der Phase III der Smith-Ewart-Theorie entspricht.

Der polymerisierte Saatlatex (1.Stufe) wird zur Vernichtung des Restinitiators zehn Stunden bei 90°C temperiert. Die Dispersion und somit die Anzahl der Latexpartikel wird anschließend halbiert, mit weiterem Monomer versetzt und in der zweiten Stufe erneut polymerisiert. Danach ist wiederum die Hälfte dieser Stufe nach der Temperierung mit Monomer gequollen und polymerisiert worden.

Insgesamt konnte bis zur vierten Stufe polymerisiert werden. In der fünften Stufe agglomerierten die Latexpartikel innerhalb des ersten Drittels der Polymerisationszeit.

Das Massenverhältnis zwischen der Latexphase und dem zugefügten Monomer ist für alle Stufen konstant. Unter der Voraussetzung, daß Partikel weder gebildet werden oder agglomerieren, wächst der Partikeldurchmesser mit dem in Gleichung 3.8 gegebenen Faktor.

$$F = \left[V_{\text{Partikel,Ende}} / V_{\text{Partikel,0}} \right]^{1/3} \quad (3.8)$$

Die Halbierung der Anzahl der Latexpartikel unter Beibehaltung des Massenverhältnisses der Polymer- zur hinzugefügten Monomerphase von 1:1 läßt den Partikeldurchmesser um den Faktor $\sqrt[3]{2} = 1,26$ anwachsen. Die Zunahme der Durchmesser ist anschließend mittels Photonen-Korrelations-Spektroskopie (PCS) und Feld-Fluß-Fraktionierung (FFF) überprüft worden.

3.2.2.2.1. Ergebnisse der Stufenpolymerisation

In Abbildung 3.15 ist die kalorimetrisch bestimmte Wärmestrom-Zeit-Kurve für die Polymerisation des Saatlatex dargestellt. Durch die Messung des Wärmestroms als eine der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit r_{Brutto} direkt proportionalen physikalischen Größe kann diese unter Verwendung von Gleichung 3.9 berechnet werden.

$$r_{\text{Brutto}} = \frac{\dot{Q}_{\text{Chem}}}{V_R (-\Delta H_R)} \quad (3.9)$$

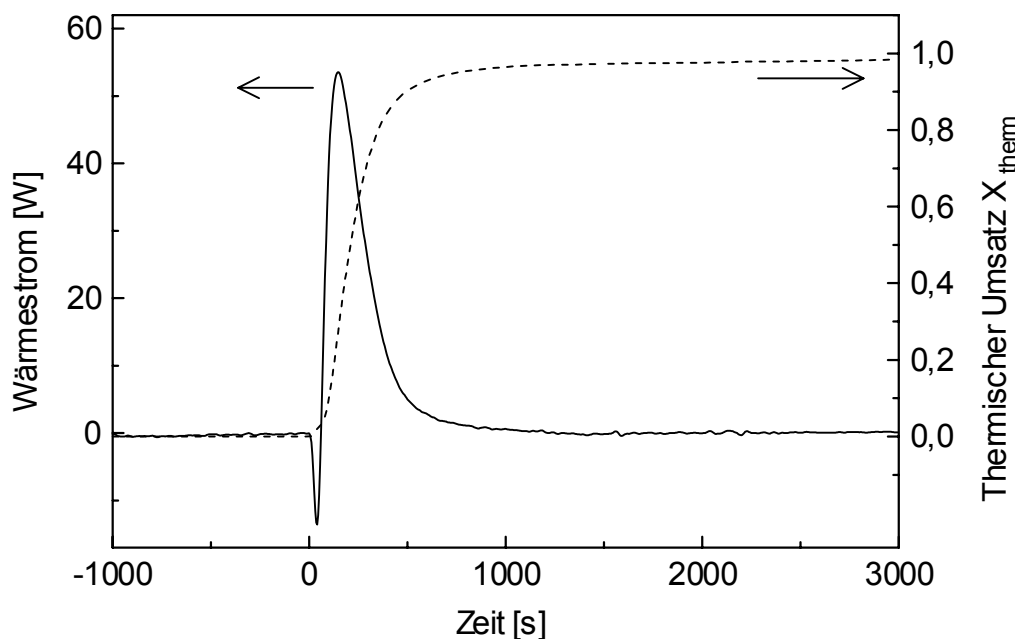


Abb. 3.15: — Wärmestrom- bzw. ---- Umsatz-Zeit-Kurve für die Polymerisation des Polyurethan-Styrol-Saatlatex 1:1

Der endotherme Wärmestrom zum Zeitpunkt $t = 0$ resultiert aus der Zugabe der wäßrigen Initiatorlösung. Unmittelbar nach der Initiatorzugabe startet die Polymerisation. Dies entspricht dem steilen Anstieg des Wärmestroms. Nach Erreichen eines Maximums sinkt der Wärmestrom asymptotisch bis zum Nullpunkt ab. Der Start der Polymerisation unmittelbar nach der Initiatorzugabe weist darauf hin, daß die in den dilatometrischen Experimente beobachtete Induktionszeit ihre Ursache in einer Inhibierung hat und keine mechanistischen Ursachen hat.

Der thermische Monomerumsatz X_{therm} der Polymerisation ist aus der Wärmestrom-Zeit-Kurve mit Gleichung 3.10 berechenbar.

$$X_{therm} = \frac{\int_0^t \dot{Q}_{Chem} dt}{(-\Delta H_R) n_{M,0}} \quad (3.10)$$

Die mittlere Radikalzahl \bar{n} (Gl.3.11) wird durch Umstellen der Grundgleichung der Emulsionspolymerisation (Gl.3.6) erhalten.

$$\bar{n} = \frac{N_P r_{Brutto} V_R}{k_p N_A C_{M,LT}} \quad (3.11)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 3.9 in Gleichung 3.11 läßt sich die mittlere Radikalzahl pro Latexpartikel \bar{n} aus dem gemessenen Wärmestrom mit Gleichung 3.12 bestimmen.

$$\bar{n} = \frac{N_P \dot{Q}_{Chem}}{k_p N_A C_{M,LT} (-\Delta H_R)} \quad (3.12)$$

Die umsatzabhängige Monomerkonzentration in den Latexpartikeln $C_{M,LT}$ ist unter Berücksichtigung der Ausgangskonzentration an Monomer $n_{M,0}$, dem Monomerumsatz X und dem Gesamtvolumen der Latexpartikel $V_{LT,ges}$ berechenbar (Gl.3.13).

$$C_{M,LT} = \frac{n_M}{V_{LT,ges}} \quad (3.13)$$

$$= \frac{n_{M,0}(1-X)}{V_{LT,ges}}$$

Das umsatzabhängige Gesamtvolumen der Latexpartikel $V_{LT,ges}$ ergibt sich als Summe der Volumina der vorgelegten Latexteilchen, der nicht polymerisierten Monomerphase sowie des zeitabhängig polymerisierten Monomeranteils (Gl.3.14).

$$V_{LT,ges} = \frac{\pi \bar{d}_{LT,0}^3 N_P}{6} + \frac{M n_{M,0}(1-X)}{\rho_M} + \frac{M n_{M,0} X}{\rho_P} \quad (3.14)$$

Der Term $\bar{d}_{LT,0}$ kennzeichnet das Volumen-Zahlenmittel der Durchmessers der ungequollenen Saatpartikel, M ist die Molmasse des Monomers. Die Dichte der Monomers bzw. Polymerphase werden durch ρ_M und ρ_P symbolisiert.

Durch Einsetzen der Gleichungen 3.10; 3.13 und 3.14 in Gleichung 3.11 wird die mittlere Radikalanzahl pro Latexpartikel aus dem gemessenen Wärmestrom berechenbar (Gl. 3.15).

$$\bar{n} = \frac{N_A \dot{Q}_{Chem} \left[\frac{\pi \bar{d}_{LT,0}^3 N_P}{6} + \frac{M(n_{M,0} - \frac{0}{(-\Delta H_R)})}{\rho_M} + \frac{M \frac{0}{(-\Delta H_R)}}{\rho_P} \right]}{(-\Delta H_R) k_p N_P (n_{M,0} - \frac{0}{(-\Delta H_R)})} \quad (3.15)$$

Gleichung 3.15 kann allgemein für die untersuchten Polymerisationsstufen (Saat- und Stufenpolymerisation) Anwendung finden. Für die Saatpolymerisation (1.Stufe) wird, wie für die klassische Emulsionspolymerisation, der Partikeldurchmesser $\bar{d}_{LT,0}$ mit 0 angesetzt. Es wird davon ausgegangen, daß die Partikelbildung mit der Polymerisation einsetzt. Für die untersuchte Polymerisation kann das Volumen der Polyurethanemulgator-Phase nicht vernachlässigt werden, da die Partikelanzahl direkt von dem Volumenanteil abhängig ist. Für den ersten Term der Gleichung 3.14 ist daher das Volumen des Polyurethan-Emulgators einzusetzen.

Als Meßgrößen gehen der Wärmestrom \dot{Q} , die Partikelanzahl N_P und der volumenmittlere Durchmesser \bar{d}_{LT} in die Berechnung ein. Alle anderen Größen sind durch Literaturdaten abgesichert (Tabelle 3.12).

Tab. 3.12: Verwendete Werte und Konstanten

Reaktionsenthalpie $(-\Delta H_R)$	72000 J/mol	
Dichte d. Styrols	860 g/l (70°C)	$\rho_M = 924 - 0.918 T(^{\circ}\text{C})$ [192]
Dichte d. Polystyrols	1042 g/l (70°C)	$\rho_P = 1084 - 0.605 T(^{\circ}\text{C})$ [192]
Dichte d. Polyurethans	1080 g/l (20°C)	Eigene Messung
Wachstumskonstante Styrol k_p	478 l mol ⁻¹ s ⁻¹ (70°C)	[185]

Für die Wachstumskonstante k_p sind in der Literatur Werte mit einer großen Streubreite angegeben. Dem Modellierungsprogramm Poly Reac^R [192] kann der Wert als Funktion der Temperatur mit $k_p(70^{\circ}\text{C}) = 245 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ entnommen werden. Chainey [193] gibt die Wachstumskonstante $k_p(70^{\circ}\text{C})$ dagegen mit $462 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ an. Durch direkte Messung mittels laserinduzierter Polymerisation finden Buback et. al [185] die Wachstumskonstante als Funktion der Temperatur (Gl. 3.16).

$$k_p = 10^{7.630} \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} \exp\left(\frac{-32.51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right) \quad (3.16)$$

Diese Funktion ist durch Bestätigung im Rahmen der IUPAC-Arbeitsgruppe *Modeling of kinetics and processes of polymerization* durch verschiedene Experimentalgruppen gut abgesichert.

Für die Berechnung der mittleren Radikalzahl pro Latexteilchen der Saatpolymerisation wurde ausschließlich von dem Vorhandensein gequollener Partikel zu Beginn der Reaktion ausgegangen.

In Abbildung 3.16 ist die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit r_{Brutto} sowie die mittlere Radikalanzahl \bar{n} pro Latexpartikel in Abhängigkeit vom thermischen Monomerumsatz X für die Saatpolymerisation aufgetragen.

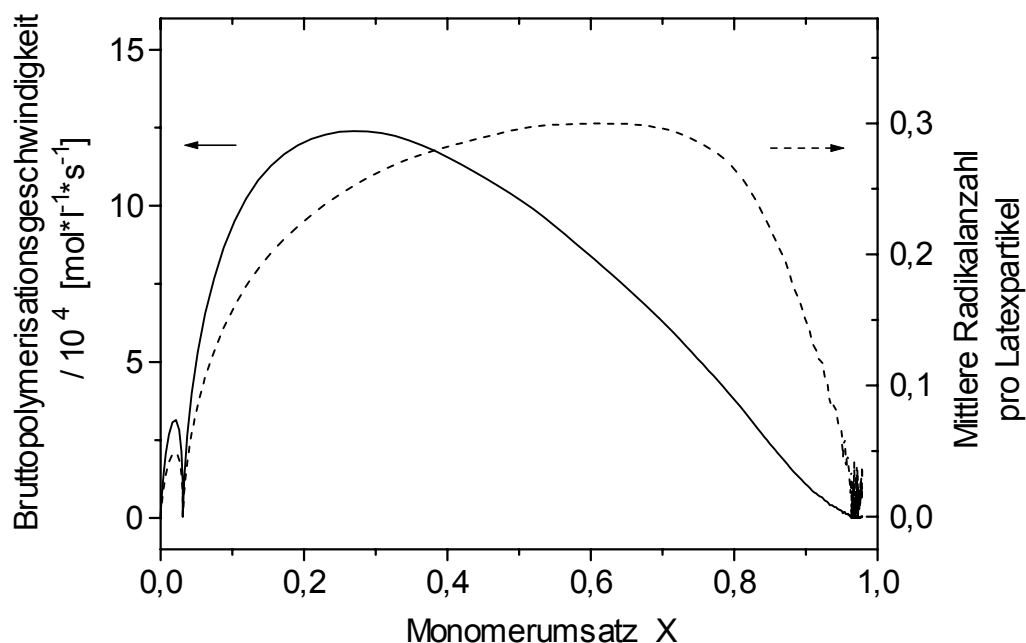


Abb. 3.16: *Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit r_{Brutto} und mittlere Radikalanzahl pro Latexteilchen \bar{n} in Abhängigkeit vom thermischen Monomerumsatz für die Polymerisation von Styrol mit dem Polyurethan-Emulgator im Massenverhältnis 1:1*

Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit steigt nach dem Start der Polymerisation bis zu einem Monomerumsatz von 0.28 an. Danach fällt die Kurve bis zu einem Umsatz von ca. 0.8 konkav gekrümmt ab. Gleichzeitig nimmt die mittlere Radikalanzahl mit steigendem Umsatz zu und erreicht bei einem Umsatz von 0.6-0.64 einen maximalen Wert von 0.3.

Die Smith-Ewart-Theorie beschreibt den Fall 2 mit einer mittleren Radikalanzahl pro Latexteilchen mit 0.5. Dieser Fall tritt dann ein, wenn die Geschwindigkeit des Radikaleintritts sehr viel kleiner als die Geschwindigkeit des Radikalabbruchs ist und der Radikalaustritt vernachlässigbar wird. Die untersuchte Polymerisation kommt diesem Fall in einem weiten Umsatzbereich sehr nah. Durch das Ansteigen der mittleren Radikalanzahl wird der Abfall der Polymerisationsgeschwindigkeit, bedingt durch die Verringerung der Monomerkonzentration, teilweise kompensiert. Der Kurvenast der Polymerisationsgeschwindigkeit weist deshalb einen leicht konkav gekrümmten Abfall auf.

Nicht auswertbar ist der Kurvenverlauf im Umsatzbereich bis 0.03. In diesem Abschnitt liegt der aus der Initiatorzugabe resultierende negative Wärmestrom.

Die polymerisierte PUR-PS-Dispersion ist nach Teilung mit halbiert Partikelanzahl als Saatlatex für die nächste Stufe der Polymerisation verwendet worden. In Abbildung 3.17 sind die Wärmestrom-Zeit-Kurven der Stufen eins bis vier dargestellt.

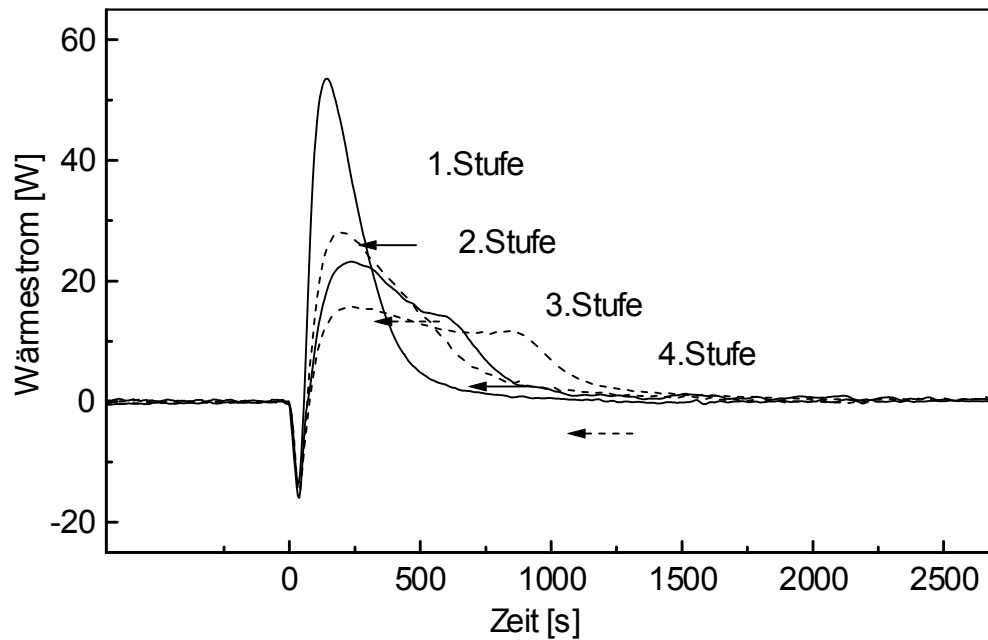


Abb. 3.17: Wärmestrom-Zeit-Kurven für die stufenweise Polymerisation im isoperibolen Kalorimeter

Mit steigender Stufenzahl wird der Anfangswärmestrom bei gleichzeitiger Zunahme der Reaktionszeit verringert. Die Abnahme des Wärmestroms folgt entsprechend der Grundgleichung 3.5 aus der Halbierung der Partikelanzahl N_p . Parallel dazu steigt die Reaktionszeit, da die eingesetzte Monomermenge und damit die Gesamtwärme für alle Stufen konstant ist. Die Halbierung der Partikelzahl von Stufe zu Stufe hätte nach Gleichung 3.5 eine entsprechende Halbierung des Anfangswärmestroms zur Folge. Dies ist nur von der ersten zur zweiten Stufe der Fall, für die weiteren Stufen steigt der normierte Anfangswärmestrom gegenüber der vorhergehenden Stufe an. Dies entspricht einem Ansteigen des Wärmestroms pro Partikel. In Abbildung 3.18 sind die auf die Partikelanzahl normierten Anfangswärmeströme der polymerisierten Stufen dargestellt.

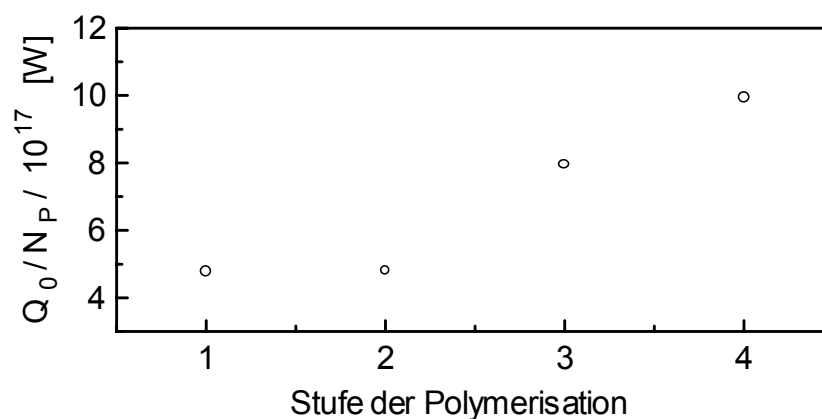


Abb. 3.18: Anfangswärmestrom pro Latexpartikel für die polymerisierten Stufen

Der Anfangswärmestrom pro Latexpartikel steigt von der 2. bis zur 4. Stufe auf den 2.7-fachen Wert an. Dieser Anstieg des Anfangswärmestroms ist als direkte Folge der Erhöhung der mittleren Radikalanzahl pro Latexteilchen anzusehen, da alle anderen die Polymerisation betreffenden Parameter von der Stufenzahl unabhängig sind. Das Anwachsen der mittleren Radikalanzahl ist durch die Zunahme des Partikelvolumens erklärbar. Die Voraussetzung dafür ist, daß die Anfangsviskosität innerhalb der Latexteilchen für alle Stufen gleich ist. Dies ist aufgrund des konstanten Verhältnisses des Volumens der Latexteilchen und der Monomerphase von der 2. bis 4. Stufe gegeben.

Die Häufigkeitsverteilungen der Durchmesser der Latexpartikel sind mittels Photonen-Korrelations-Spektroskopie (PCS) und Fluß-Feldfluß-Fraktionierung (FFF) bestimmt worden. In Tabelle 3.13 sind die gemessenen Mittelwerte der Verteilung, sowie die berechneten Partikelanzahlen aufgeführt.

Tab.3.13 *Gemessene volumenmittlere Partikeldurchmesser der Stufenpolymerisation*

	PCS		FFF		Partikelanzahl	
	\bar{d}_{LT} gemessen	\bar{d}_{LT} kalkuliert	\bar{d}_{LT} gemessen	\bar{d}_{LT} kalkuliert	Berechnet aus PCS-Werten	Berechnet aus FFF-Werten
1.Stufe	40 nm	-	35 nm	-	$11,2 \cdot 10^{17}$	$16,7 \cdot 10^{17}$
2.Stufe	50 nm	50 nm	48 nm	44 nm	$5,78 \cdot 10^{17}$	$6,54 \cdot 10^{17}$
3.Stufe	63 nm	63 nm	63 nm	60 nm	$2,90 \cdot 10^{17}$	$2,90 \cdot 10^{17}$
4.Stufe	77 nm	79 nm	73 nm	76 nm	$1,59 \cdot 10^{17}$	$1,87 \cdot 10^{17}$

Die mittels PCS gemessene Zunahme der volumenmittleren Durchmesser der Latexpartikel ist mit den kalkulierten Durchmessern konsistent. Die Partikel wachsen entsprechend dem eingesetzten Phasenverhältnis mit einem Faktor von $\sqrt[3]{2} = 1.26$. Die berechneten Partikelanzahlen weisen darauf hin, daß die Neubildung und Agglomeration von Latexteilchen vernachlässigbar ist. Tendenziell bestimmt die Fluß-Feldfluß-Fraktionierung gegenüber der Photonen-Korrelations-Spektroskopie kleinere Partikeldurchmesser.

Die Stärke der FFF liegt in der Fraktionierung der Partikel nach deren hydrodynamischen Volumen. Damit bietet die FFF gegenüber den Streumethoden den Vorteil der Auflösung auch mehrmodaler Verteilungen. Insbesondere Fraktionen kleiner neugebildeter oder großer agglomerierter Partikel werden mit der Fraktionierung sensitiv erfaßt.

Die Photonen-Korrelations-Spektroskopie ist strenggenommen nicht in der Lage, mehrmodale Größenverteilungen zu charakterisieren.

In Abbildung 3.19 sind die mittels der Fluß-Feldfluß-Fraktionierung bestimmten Größenverteilungen der Stufenlatices dargestellt. Die Größenverteilungen sind auf gleiche Flächen normiert worden.

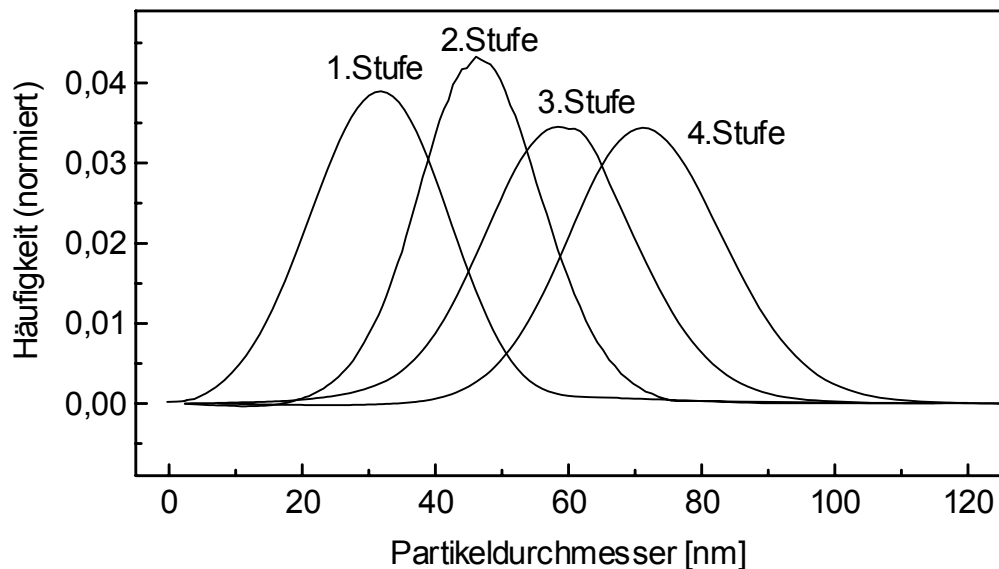


Abb. 3.19: Normierte Partikelgrößenverteilung der Stufenpolymerisation Polyurethan-Styrol gemessen mittels Fluß-Feldfluß-Fraktionierung

Die Verteilungen werden mit zunehmender Stufenzahl nach größeren Partikeldurchmessern verschoben. Alle Stufen weisen eine monomodale Verteilung der Durchmesser auf. Für keine der auf die Saatpolymerisation folgenden Stufen sind neugebildete Partikel nachweisbar. Durch Verwendung von Saatpartikeln wird die Partikelneubildung vollständig verhindert.

Die Polydispersität, repräsentiert durch die Höhe der normierten Häufigkeitsverteilung nimmt von der zweiten Stufe zur vierten Stufe tendenziell zu. Dies ist dann zu erwarten, wenn größere Latexteilchen schneller wachsen als kleinere. Das bevorzugte Wachstum größerer Partikel kann durch die Erhöhung der Monomerkonzentration und der mittleren Radikalanzahl für diese Teilchen erklärt werden. Beide Parameter wirken gleichsinnig auf die Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit. Die höhere Monomerkonzentration in großen Partikeln ist thermodynamisch durch die geringere prozentuale Zunahme der Partikelgrenzfläche pro aufgenommenem Monomervolumen erklärbar. Dadurch ist das Ansteigen der Grenzflächenenergie für die Aufnahme gleicher Monomeranteile im Gleichgewichts-

zustand für große Partikel geringer [194]. Insbesondere für Styrol mit seiner geringen Wasserlöslichkeit und der damit verbundenen hohen Grenzflächenspannung sind kleinere Partikel gegenüber größeren energetisch benachteiligt.

Die mittlere Radikalanzahl pro Partikel \bar{n} ist bei Kenntnis der Monomerkonzentration, der Wachstumskonstanten sowie der Anfangsdurchmessers der Latexpartikel nach Gleichung 3.15 berechenbar. In Abbildung 3.20 ist die mittlere Radikalzahl pro Latexpartikel in Abhängigkeit vom thermischen Monomerumsatz X aufgeführt.

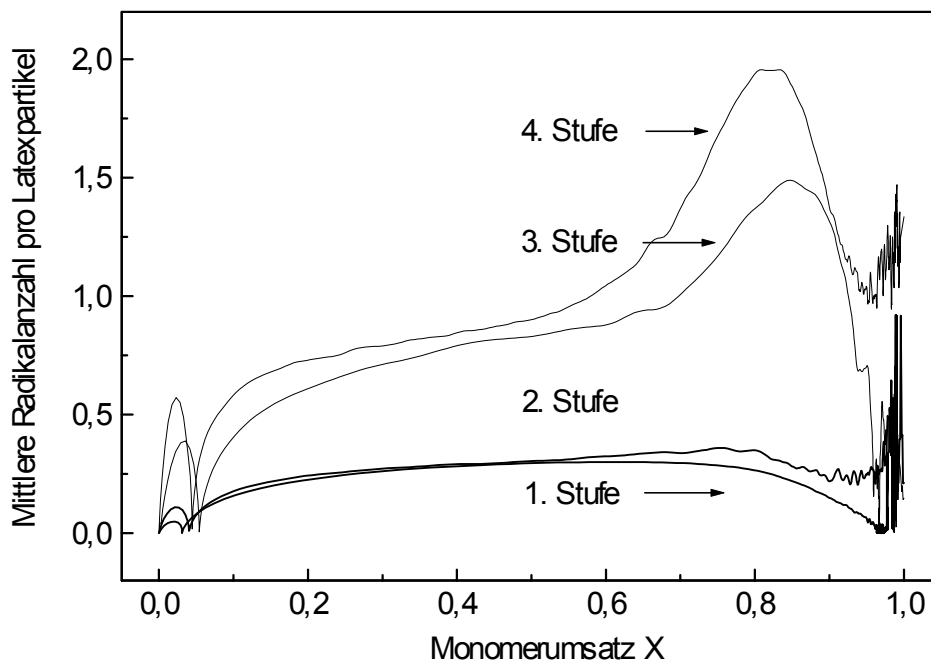


Abb. 3.20: Mittlere Radikalanzahl pro Latexpartikel \bar{n} in Abhängigkeit vom thermischen Monomerumsatz X

Die Radikalanzahl pro Latexpartikel steigt mit Zunahme der Partikeldurchmesser von Stufe zu Stufe an. Innerhalb einer Stufe wird eine maximale mittlere Radikalanzahl für einen Umsatzbereich von etwa 0,7 – 0,9 erreicht. Während die Saftpolymerisation (1. Stufe) und die zweite Stufe über den gesamten Umsatzbereich der Smith-Ewart-Theorie mit einer Radikalanzahl $\sim 0,5$ nahezu entsprechen, weichen die folgenden Stufen stärker davon ab. Insbesondere oberhalb eines Umsatzes von 0,7 ist für die dritte und vierte Stufe ein stärkeres Ansteigen der mittleren Radikalanzahl beobachtbar. Alle Kurven weisen ein Maximum der mittleren Radikalzahl für einen Umsatz von 0,8 - 0,85 % auf, danach sinken die Werte wieder ab. Als Ursache für das scheinbare Absinken kann das Einsetzen des Glaseffektes angeführt werden. Der Glaseffekt wird dann wirksam, wenn das Polymer-Monomer-Gemisch eine Glasstemperatur oberhalb der Reaktionstemperatur erreicht. Für

diesen Fall wird die Diffusion der Monomermoleküle zu den aktiven Kettenenden behindert, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt. Da die Diffusion zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion wird, verringert sich auch der Wärmestrom, wodurch die scheinbare Abnahme der mittleren Radikalanzahl resultiert.

Die Abhängigkeit der mittleren Radikalanzahl von der Reaktionszeit ist in Abbildung 3.21 dargestellt.

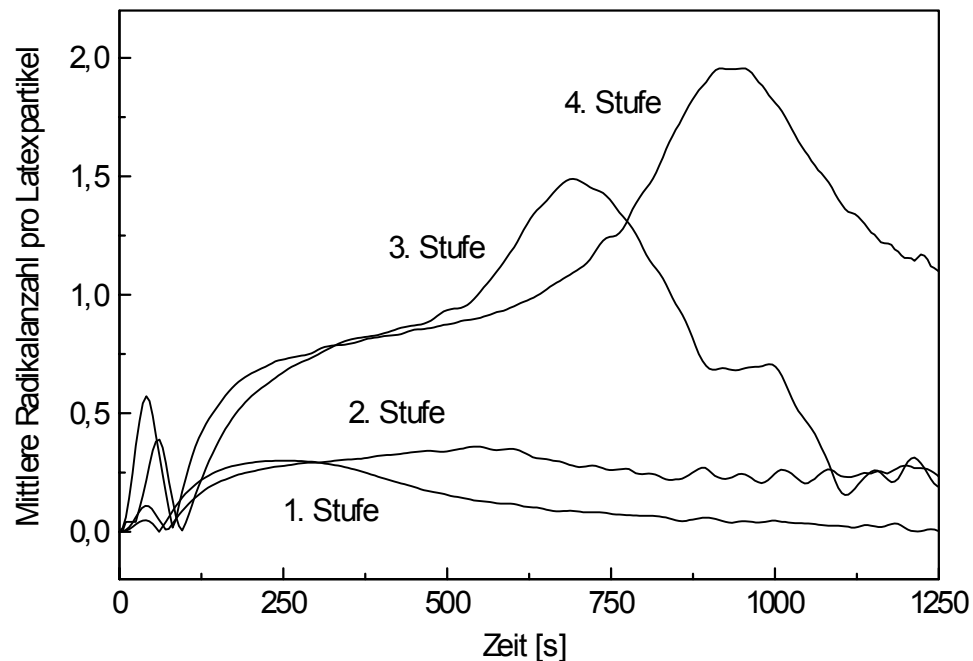


Abb. 3.20: Mittlere Radikalanzahl pro Latexpartikel \bar{n} der Stufenpolymerisation in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Das Maximum der mittleren Radikalanzahl wird in Abhängigkeit von der Stufenzahl auf der Zeitachse verschoben. Die beobachtete relative Zunahme der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit vor allem der 3. und 4. Stufe ist durch das Ansteigen der mittleren Radikalanzahl bedingt. Die Abhängigkeit der Radikalanzahl vom Umsatz weist auf den starken Einfluß der Partikelviskosität hin. Das Ansteigen der Radikalanzahl ist nicht ausschließlich von der Partikelgröße abhängig, sondern wird gegen Ende der Polymerisation vor allem durch Zurückdrängung des Kettenabbruchs zwischen zwei aktiven Makromolekülen infolge der hohen Viskosität verstärkt.

Die gewichtsmittleren Molmassen der Polystyrolphasen sind durch statische Lichtstreuung bestimmt worden. Da die Methode nicht zwischen der Emulgator- und der Polystyrolphase differenziert, ist für die Messung der Polyurethan-Emulgator durch Extraktion mit Methanol abgetrennt worden.

In Tabelle 3.14 sind die Ergebnisse der Lichtstreuungs-Messungen aufgeführt.

Tab. 3.14: Gewichtsmittlere Molmasse der Polystyrolphase

	1.Stufe	2.Stufe	3.Stufe	4.Stufe
Gewichtsmittlere Molmasse M_w [g/mol]	1 950 000	1 810 000	1 610 000	1 310 000
Gewichtsmittlerer Polymerisationsgrad P_w	18 700	17 400	15 500	12 600

Die Polymerisation des Systems Polyurethan/Styrol führt zu den für die Emulsionspolymerisation typisch hohen Molmassen. Mit ansteigender Stufenzahl sinkt der gewichtsmittlere Polymerisationsgrad. Da die Molmassenbestimmung einer Stufe auch immer die Anteile vorhergehender Polymerisationsstufen erfaßt, ist die innerhalb der Stufe synthetisierte Molmasse geringer als der gemessene Summenwert. Dies wird zusätzlich dadurch verstärkt, daß die Lichtstreuung größere Molmassen durch das exponentielle Ansteigen der Streuintensität stärker wichtet.

Für das Absinken des Polymerisationsgrades mit steigender Stufenzahl müssen zwei gegenläufige Prozesse betrachtet werden. Zum einen kommt es in größeren Partikeln zu einer stärkeren Behinderung der Abbruchreaktion infolge der Kombination zweier Makroradikale, wie die Erhöhung der mittleren Radikalanzahl pro Latexpartikel zeigt. Für die Saatpolymerisation und die zweite Stufe folgt die mittlere Radikalanzahl nahezu dem Idealfall der Smith-Ewart-Theorie. Ein eindringendes Radikal trifft unmittelbar nach seinem Eintritt mit einer wachsenden Polymerkette zusammen. Die Existenz von zwei Radikalen innerhalb eines Partikels ist unwahrscheinlich.

Andererseits steigt durch die Halbierung der Latexpartikel von Stufe zu Stufe bei gleichbleibender Initiatorkonzentration die Anzahl der pro Latexteilchen verfügbaren Radikale. Damit wird die Frequenz des Radikaleintritts pro Partikel erhöht, wodurch die Abbruchwahrscheinlichkeit bezogen auf eine wachsende Polymerkette zunimmt und der Polymerisationsgrad erniedrigt wird.

3.3. Partikelmorphologie

3.3.1. Festkörper-NMR

3.3.1.1. Einleitung

Die Charakterisierung der Mikrostruktur heterogener Dispersionspartikel ist für die Kenntnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen sowie für die Deutung makroskopischer Eigenschaften der Dispersionen von Bedeutung. Bedingt durch die submikroskopische Größe der Partikel kommen für die Charakterisierung der Morphologie bevorzugt die Elektronenmikroskopie und Streumethoden in Betracht. Diese Methoden liefern vor allem qualitative Aussagen über die Gesamtstruktur der Partikel. Die quantitative Charakterisierung der Grenzfläche zwischen verschiedenen Polymerphasen innerhalb der Partikel ist mit den klassischen Methoden nicht immer befriedigend möglich. Eine neuere Möglichkeit zur Untersuchung polymerer Grenzflächen bietet die Festkörper-NMR-Spektroskopie [195,196].

3.3.1.2. Grundlagen

Für die Untersuchung von Heterogenitäten in Polymeren sind Protonen-Spindiffusionsexperimente geeignet.

Die Kernresonanzspektroskopie bedient sich der Wechselwirkung eines Kernspins, der ein magnetisches Moment besitzt, mit einem externen Magnetfeld. Die Resonanzfrequenz einer Kernspinsorte im Molekülverband hängt dabei von der molekularen Umgebung ab. Die durch benachbarte Elektronen erzeugten innermolekularen Felder bewirken eine richtungsabhängige Abschirmung des Kerns. In flüssigen Systemen wird diese anisotrope Abschirmung durch Rotationsbewegungen isotrop gemittelt. In Festkörpern sind die Resonanzfrequenzlinien vor allem durch dipolare Kopplungen zwischen magnetischen Kernmomenten stark verbreitert. Die großen Wechselwirkungen bedingen eine Linienverbreiterung für starre Polymerproben (für Meßtemperaturen unterhalb der Glastemperatur) bis zu 150 ppm. In polymeren Festkörpern stellt dabei die homonukleare ^1H - ^1H -Kopplung die dominierende Wechselwirkungen dar. Weiterhin kann eine schwächere heteronukleare ^1H - ^{13}C -Kopplung beobachtet werden. Die Wechselwirkungen können gezielt für Informationen über Morphologie und Dynamik von Polymerphasen in Festkörpern benutzt werden. Neben mehrdimensionalen NMR-Techniken [197] kommen für die Charakterisierung von Phasenzwischenschichten vor allem Spindiffusionsexperimente [198] in Betracht.

Protonen-Spindiffusion

In polymeren Festkörpern sind zwischen einzelnen Kernen aufgrund der starken Wechselwirkungen energieerhaltende Austauschprozesse zwischen den Kernspins möglich. Diese sind unter anderem von der Spinsorte, dem Abstand der Kerne voneinander sowie deren magnetogyrischen Verhältnis abhängig.

Der Prozeß der Übertragung bestimmter Spinzustände wird allgemein als "Spindiffusion" bezeichnet. Da es sich nicht um einen echten Diffusionsprozeß handelt, ist der Begriff "dipolarer Magnetisierungstransfer" vorgeschlagen worden [197].

Spindiffusionsexperimente an Polymeren nutzen die Abhängigkeit des Magnetisierungstrfers von der Stärke der Wechselwirkung zwischen den Kernen, die ihrerseits entscheidend von der Beweglichkeit der Polymerketten abhängt.

Im ersten Schritt des Experimentes wird in einer *Selektionsphase* ein Magnetisierungsgradient durch gezielte Anregung einer Komponente erreicht. In der sich anschließenden *Spindiffusionsphase* ist das System bestrebt, durch Austauschprozesse - dipolarer Magnetisierungstransfer - in den Gleichgewichtszustand zurückzufinden. Die Zeitabhängigkeit dieses Prozesses ermöglicht die Beobachtung des Systems in unterschiedlichen Ausgleichsstadien.

In der *Detektionsphase* wird die Magnetisierungsverteilung nach gewählten Zeiten im ^1H -Einpuls oder ^1H -Multipuls- NMR-Spektrum abgefragt.

Die gezielte Selektion einer Komponente wird durch Benutzung des dipolaren Filters möglich. Durch diese Methode ist die selektive Detektion oder Unterdrückung einer Phase oder Komponente aufgrund ihrer im Gesamtsystem verschiedenen Mobilität möglich [199]. Voraussetzung für diese Methode sind unterschiedlich starke dipolare Kopplungen, die ihrerseits von der Phasenmobilität beeinflußt werden. Je mobiler eine Phase ist, desto schwächer sind die Wechselwirkungen und um so langsamer relaxiert dieses System in den Grundzustand zurück. Der Unterschied der Relaxationszeiten für zwei verschieden mobile Polymere, wie Polybutadien und Polymethylmethacrylat, beträgt bei Raumtemperatur zwei Größenordnungen [200].

Bei der Methode des dipolaren Filters wird durch eine geeignete Pulsfolge ein Magnetisierungsungleichgewicht in dem zu untersuchenden System erzeugt.

Durch einen 90° Puls wird die Magnetisierung von der z-Achse in die x-y-Ebene gedreht. Nach einer Zeit $t = 50 \mu\text{s}$ wird durch einen neuen Puls versucht, die Magnetisierung in die z-Richtung zurückzubringen. Durch unterschiedliche Dephasierung der Magnetisierungen in Abhängigkeit von der Phasenmobilität gelingt dies nur für die mobile Phase. Die starre Phase ist soweit dephasiert, daß ein Zurückholen nicht mehr möglich ist. Damit ist das für die Spindiffusion notwendige Ungleichgewicht der Magnetisierung in z-Richtung erzeugt.

Abbildung (3.22) zeigt schematisch die Selektion der Signale in einer ideal phasen-separierten Polymermischung (nach Landfester [200]).

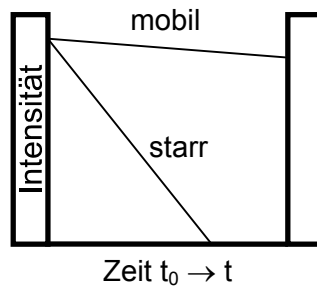


Abb. 3.22: *Unterschiedlicher Abfall der Magnetisierung zweier, verschieden mobiler Phasen in einem Zeitfenster*

Mehrphasige Polymersysteme sind selten ideal phasensepariert, häufig gehen die Phasen über eine mehr oder minder ausgedehnte Grenzfläche ineinander über. Der dabei auftretende Mobilitätsgradient kann durch Wahl geeigneter Zeitfenster „abgerastert“ werden. Durch Verlängerung der Relaxationszeiten können die Magnetisierungsintensitäten der starren Anteile nach und nach herausgefiltert werden. In Abbildung 3.23 ist dies dargestellt.

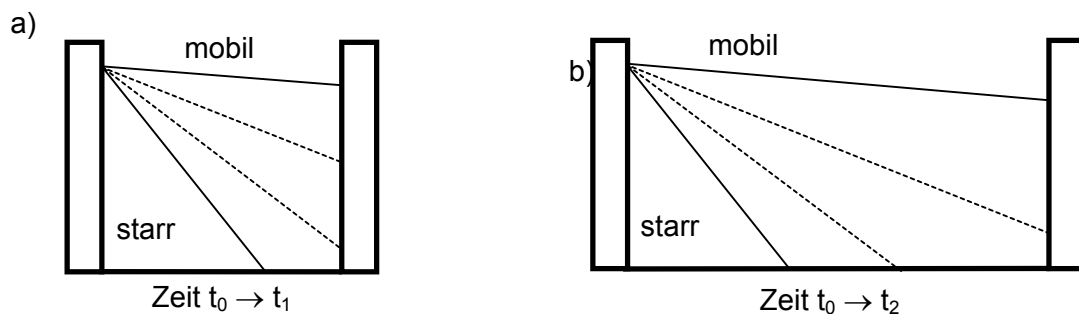


Abb. 3.23 *a) Die Magnetisierung der starren Komponente wird unterdrückt
b) Zusätzlich werden teilmobile Komponenten herausgefiltert*

Durch das selektive Herausfiltern der Anteile der Komponenten mit unterschiedlichen Mobilitäten ist ein Abtasten (Scannen) der Phasenzwischenschichten möglich. Durch Verwendung von Multipulssequenzen mit 12 Pulsen gelingt eine bessere Detektion der Komponenten. Bei einmaliger Anwendung des Multipulses $C=1$ ergibt sich bei einer Pulsdauer von $10\ \mu\text{s}$ ein Zeitfenster von $120\ \mu\text{s}$. Nach dieser Zeit sollte die Magnetisierung der starren Komponente abgefallen sein. Durch mehrmaliges Anwenden dieser Sequenzen vergrößert sich das Zeitfenster und damit die Stärke des Filters. Die durch das dipolare Filter erhaltenen Spindiffusionskurven können quantitativ und qualitativ durch Vergleich mit Simulationen an Modellsystemen durchgeführt werden [201].

3.3.1.3. Festkörper-NMR-Untersuchung am System Polyurethan/Polystyrol

Die Charakterisierung der Phasenzwischenschicht von Kern-Schale-Partikel ist durch Spindiffusionsexperimente elegant möglich [202]. Die Morphologie der PUR/PS-Hybridpartikel lässt sich aufgrund der Unverträglichkeit beider Polymere als Kern-Schale-Struktur beschreiben. Die beiden Polymerphasen sind innerhalb des Teilchens separiert, wobei das hydrophile Polyurethan mit den stabilisierenden Carboxylatgruppen den Mantel um den hydrophoben Polystyrol-Kern bildet. Bedingt durch die partielle Copolymerisation und durch die adsorptiven Wechselwirkungen ist keine vollständige Phasenseparation, der an sich unverträglichen Polymere zu erwarten. Stattdessen sollte an der Phasengrenzfläche eine Übergangsschicht, die sich aus beiden Polymeren zusammensetzt, nachweisbar sein.

Die Messung wurde an einer PUR/PS-Dispersion mit einem Massenverhältnis von 1:1 durchgeführt. Um eine genügend hohe Mobilität einer Phase zu gewährleisten, wurde bei 60°C, d.h. ca. 90K oberhalb der Glas temperatur des Polyurethans gemessen.

In Abbildung 3.24 ist die Intensitäts-Zeit-Kurve für zwei unterschiedliche Filterstärken aufgezeichnet.

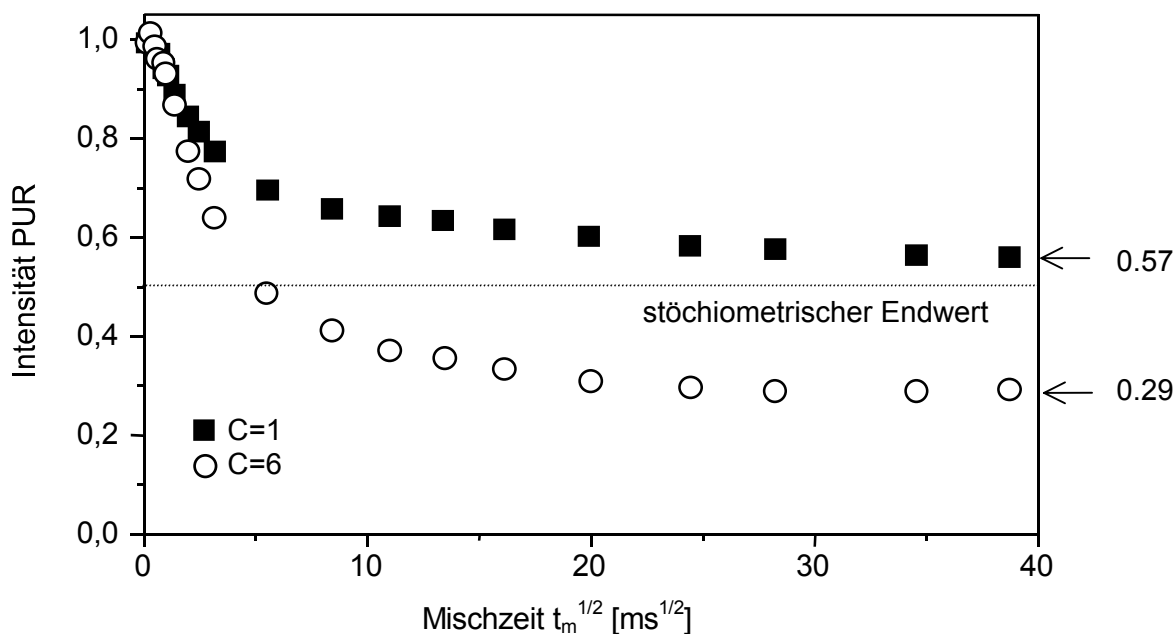


Abb. 3.24: Spindiffusion am System Polyurethan/Polystyrol mit verschiedenen Filterstärken

Die Kurven zeigen den Abfall der Magnetisierung nach $C = 1$ bzw. $C = 6$ Filterzyklen. Unabhängig von der Filterstärke weisen die Kurven einen mindestens zweistufigen Abfall der Intensität auf. Der abrupte Übergang spricht für die Überlagerung zweier Diffusionsprozesse durch das Vorliegen zweier unterschiedlicher Strukturen.

Neben einem langsamen ist ein sehr schneller Diffusionsprozeß beteiligt. Der schnelle Abfall der Intensität findet in einem Zeitintervall von 0 - 25 ms ($t^{1/2} = 0 - 5 \text{ ms}^{1/2}$) statt. Durch Modellsimulationen kann die Größenordnung der bis dahin detektierten Bereiche mit 5 nm abgeschätzt werden.

Der zweite Diffusionsprozeß ist langsamer und erreicht für $C = 1$ nach $36 \text{ ms}^{1/2}$ einen konstanten Wert für den Magnetisierungsausgleich von 0.57. Er kann einem Diffusionsprozeß vom Kern in die Emulgatorschale zugeordnet werden. Der Wert liegt über dem stöchiometrischen Verhältnis der beiden Polymerphasen von 0.5, der bei vollständiger Phasentrennung zu erwarten wäre. Durch die geringe Stärke des Filters mit $C = 1$ Filterzyklen wird nur die Magnetisierung des starren Phasenanteils detektiert. Da der Endwert über dem stöchiometrischen Wert liegt, folgt daraus, daß Teile des Polystyrols innerhalb des Partikels mobilisiert sind. Für die zweite Kurve mit $C = 6$ Filterzyklen liegt der Endwert bei 0.29. Zusätzlich zum Polystyrol wird ein Teil der Polyurethanphase weggefiltert. Außerdem können aus den Experimenten weitere wichtige Schlußfolgerungen gezogen werden. Da die Endwerte der Magnetisierung beider Kurven unterschiedlich sind, ist eine gleichmäßige Filterung der Polyurethankomponente in der gesamten Schale unmöglich. Für einen solchen Fall müßten die erreichten Endwerte gleich sein. Das Integral der Magnetisierung ist zwar in diesem Fall unterschiedlich, doch werden durch die Skalierung der Spektren nach der Selektion beide Fälle ununterscheidbar. Die mit zunehmenden Filterzyklen zu beobachtende Verringerung der Endwerte können durch einen Gradienten der Mobilität innerhalb der Polyurethanphase erklärt werden.

Die Kurve $C = 1$ mit nur einem Filterzyklus selektiert den starren Phasenanteil des Partikels. Der Endwert der Magnetisierung liegt über dem stöchiometrischen Wert von 0.5, der dem eingesetzten Phasenverhältnis entspricht. Ein Teil der starren Phase kann somit nicht mit einem Filterzyklus herausgefiltert werden. Es wird ein Endwert für die Magnetisierung der starren Komponente von 0.57 gemessen. Daraus folgt, daß etwa 14% des Polystyrolanteils nicht vollkommen starr sind, sondern teilweise mobilisiert vorliegen. Andererseits wird für die Kurve $C=6$ mit 6 Filterzyklen ein Magnetisierungsendwert von 0.29 gefunden. Bedingt durch die hohe Filterstärke werden für $C = 6$ nur die hochmobilen Polymeranteile detektiert. Hochbeweglich können nur die Polyurethanketten sein, da die Meßtemperatur unterhalb der Glas temperatur des Polystyrols liegt. Berechnet werden kann daraus das Verhältnis aus immobilisierten und mobilisierten Polyurethan. Für die Dispersion sind 50 Masse-% Polyurethan eingesetzt worden. Der Endwert von 0.29 ist der mobile Anteil bezogen auf

den gesamten Dispersionspartikel. Daraus errechnet sich der hochmobile Anteil der Polyurethanphase zu $0.29/0.5 = 0.58$. Das bedeutet, daß 58% des PUR hochmobil sind und andererseits 42% starr vorliegen.

Durch eine Modellierung kann die Phasenverteilung innerhalb der Hybridpartikel simuliert werden. In Abbildung 3.25 ist ein Stukturvorschlag für die Polyurethan/Polystyrol-Partikel formuliert.

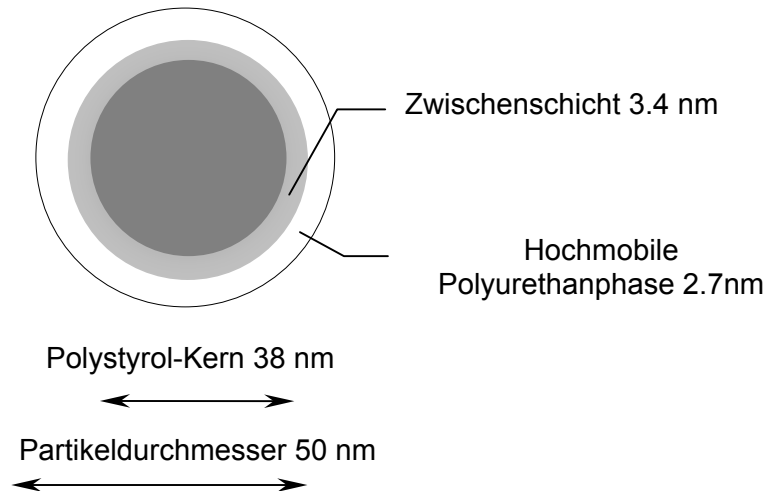


Abb. 3.25: Morphologie eines Polyurethan/Polystyrol-Hybridpartikels

Unter Berücksichtigung der mobilen und immobilisierten Phasenanteile ergibt die Modellsimulation eine unvollständige Separation der Polymerphasen. Innerhalb der Partikel befindet sich eine Grenzfläche mit einem kontinuierlichen Übergang zwischen beiden Polymerphasen. Die Dimension der Zwischenschicht kann mit 3.4 nm abgeschätzt werden. Die teilweise Mobilisierung des Polystyrols ist nur mit einer wechselseitigen Durchdringung an der Grenzfläche des Kerns mit Polyurethanmolekülen erklärbar. Diese Durchdringung der unmischbaren Phasen kann eine Folge des kovalenten Bindungsanteil des PUR-Emulgators sein. Andererseits muß berücksichtigt werden, daß durch die hohe spezifische Phasengrenzfläche (ca. $65 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Partikel}}$) adsorptive Prozesse eine bedeutende Rolle spielen. Die Immobilisierung von Teilen des Polyurethans weist auf eine Wechselwirkung mit den Polystyrolketten durch die Adsorption auf dem starren Kern hin. Für eine Adsorption spricht der diskutierte Mobilitätsgradient innerhalb der mobilen PUR-Phase.

3.3.2. Kraftfeldmikroskopie (AFM)

Die Filmbildungseigenschaften von Dispersionen sind eine wesentliche Voraussetzung für den Einsatz als Beschichtungsstoffe. Herkömmliche Emulsionspolymerisate zeigen oftmals nur eine unbefriedigende Verfilmung mit mangelhaften Filmoberflächen. Eine Zielstellung des Einsatzes von Polyurethanen als Emulgatoren für die Emulsionpolymerisation ist die Verbesserung der Filmbildungseigenschaften der Dispersionen. Eine Möglichkeit der Charakterisierung von Polymerfilmen ist durch mikroskopische Methoden wie der Elektronen- oder Kraftfeldmikroskopie gegeben. In diesem Abschnitt werden kraftfeldmikroskopische Untersuchungen an verfilmten Polyurethan-Polystyrol-Dispersionen vorgestellt. Ziel war es, die Oberflächentopographie und die Phasenverteilung innerhalb der aus den Dispersionen gebildeten Filme zu untersuchen.

Die Kraftfeldmikroskopie ist ein geeignetes Verfahren zur Charakterisierung von Festkörperoberflächen mit einer Auflösung bis in den atomaren Bereich. Der Vorteil der Methodik besteht in einer einfachen Probenpräparation sowie in der zerstörungsfreien Messung. Für die Untersuchung der aus den Dispersionen gebildeten Filmoberflächen ist die Kraftfeldmikroskopie (**A**tomic-**F**orce-**M**icroscopy: **AFM**) im Force-Tapping-Mode [203] benutzt worden. Diese Technik wurde schon erfolgreich für die morphologische Charakterisierung von Polymerblends- und Blockcopolymeren eingesetzt [204,205].

Üblicherweise wird für die AFM-Messung eine Detektionsspitze - der Cantilever - im Contact-Mode über die Probenoberfläche geführt und deren Topographie aufgenommen. Der Cantilever berührt kontinuierlich die Probenoberfläche, während die Auslenkung in z-Richtung aufgezeichnet wird. Im Gegensatz dazu wird im Tapping-Mode die Detektionsspitze in Schwingung versetzt, wodurch die Probenoberfläche nur periodisch berührt wird - tapping. Diese Meßtechnik ist insbesondere für weiche Polymerproben geeignet [206], da im Kontakt-Mode die Oberfläche geschädigt werden kann.

Durch die Wechselwirkung des Cantilevers mit der Probe wird zwischen der aufgeprägten und der resultierenden Schwingung eine Phasenverschiebung beobachtet. Der Betrag der Phasenverschiebung korreliert mit der Oberflächenhärte der Probe. Mit dieser Meßmethode wird die Probenoberfläche neben der Topographie auch nach der Härte unterschiedlicher Bereiche aufgelöst. Voraussetzung dafür ist, daß die Polymerphasen sich hinsichtlich ihrer mechanischen Härte unterscheiden. Für die aus den Polyurethan-Polystyrol-Dispersionen gebildeten Filme ist dies bei der Meßtemperatur von 20°C der Fall, da sich der Polyurethan-Emulgator 50 K oberhalb seiner Glas temperatur befindet, während die Polystyrolphase im Glazustand vorliegt. Die Auflösung der Proben nach ihrer Oberflächenhärte ist nur qualitativ möglich, da die Phasenverschiebung auch von den Wechselwirkungen des Cantilevers mit der Oberfläche abhängig ist und die Federkonstante des Cantilevers nicht bestimmt wurde.

In Abbildung 3.26 ist die Höhen- und die phasenaufgelöste AFM-Aufnahme einer verfilmten Polyurethan-Polystyrol-Dispersion mit einem Phasenverhältnis von 1:3 dargestellt.

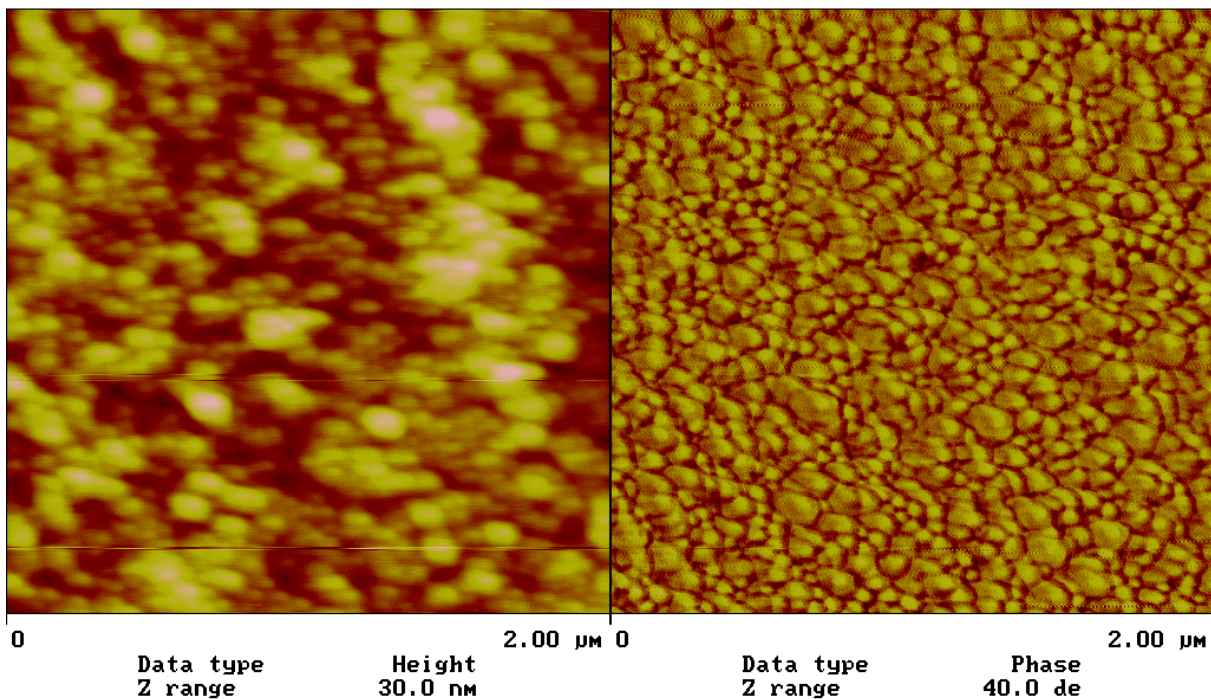


Abb. 3.26: AFM-Aufnahme einer verfilmten Polyurethan-Polystyrol-Dispersion im Verhältnis 1:3 aufgenommen im Force-Mode

Die linke Aufnahme zeigt die Topographie der Filmoberfläche. Die Kappen der Dispersionspartikel sind als sphärisches Relief an der Oberfläche erkennbar. Die Filmoberfläche ist geschlossen und nicht porös und die Latexpartikel sind vollständig koalesziert.

Das rechte Bild stellt dieselbe Messung nach der Phasenverschiebung der Schwingungsamplituden aufgelöst dar. Die Topographie der Oberfläche wird bei dieser Darstellungsweise mathematisch geglättet. Die Farbkontraste stehen ausschließlich für den Betrag der Phasenverschiebung. Die hellen Sphären kennzeichnen die Bereiche mit einer geringen Phasenverschiebung und damit relativ größerer Oberflächenhärte. Die Abbildung zeigt zwischen den Partikeln dunkel gefärbte Bereiche. Diese Zonen entsprechen einer starken Phasenverschiebung und sind die Bereiche geringerer Härte. Die Messung weist nach, daß die Hybridpartikel nicht zu einer homogenen Polymerphase verfilmen. Es sind innerhalb des Films zwei separierte Polymerphasen detektierbar. Die Filmmorphologie ist durch harte, sphärische Polystyrol-Partikeln, die von einer weichen Polyurethan-Matrix umschlossen werden, charakterisiert. Diese Filmmorphologie ist als Folge des Vorliegens einer Kern-Schale-Struktur der Latexpartikel erklärbar. Die Durchmesser der Polystyrol-domänen

betragen 60-120 nm und stimmen mit den Werten, die durch die Photonen-Korrelations-Spektroskopie und Fluß-Feldfluß-Fraktionierung für die Partikel erhalten wurden überein.

Die kraftfeldmikroskopische Untersuchung der Filmoberfläche im Force-Mode weist nach, daß die filmbildenden Eigenschaften des Hybridlatex von der Polyurethanphase ausgeht. Der Anteil der Polyurethan-Phase sollte daher die Qualität der gebildeten Filmoberfläche wesentlich beeinflussen.

In Abbildung 3.27 sind die topografischen AFM-Aufnahmen der Filmoberflächen für zwei Proben mit unterschiedlichem Polyurethan-Phasenanteil dargestellt.

Der oben erwähnte Einfluß des Polyurethan-Phasenanteils wird durch die Aufnahmen bestätigt. Die verfilmte Dispersion mit einem Polyurethanphasenanteil von 50 % (Abb. 3.27a) weist eine geringere Oberflächenrauigkeit als die Dispersion mit einem Anteil von 25 % auf (Abb. 3.27b). Auf der Filmoberfläche sind keine Partikelstrukturen erkennbar, die Dispersionspartikel koaleszieren während der Verfilmung vollständig. Die relative Rauigkeit ΔA der Oberflächen d.h. die Abweichung der realen Filmfläche von einer aufgespannten zweidimensionalen Fläche ist mit Gleichung 3.17 berechenbar.

$$\Delta A = \left[\frac{\sum (\text{Topographische Oberfläche})_i}{\sum (\text{Projezierte Fläche})_i} - 1 \right] \times 100\% \quad (\text{Gl. 3.17})$$

Für den Film mit einem Polyurethananteil von 0.5 beträgt die relative Rauigkeit 0.122 %. Demgegenüber weist die Oberfläche der Dispersion mit dem geringeren Polyurethananteil eine relative Rauigkeit von 0.955 % auf. Auf der Filmoberfläche sind einzelne Partikelreliefs erkennbar. Die Rauigkeit der Oberfläche des zweiten Films ist rund achtmal höher als für die erste Probe, jedoch mit rund 1 % absolut gesehen sehr gering. Die maximale Höhenabweichung bezogen auf die Durchschnittebene H_{\max} beträgt für den Film 1:1 - 49.9 nm für den Film 1:3 - 74.6 nm.

Die AFM-Messung unterstreicht die Bedeutung des Polyurethan-Emulgators für die Verfilmung der Partikel. Die Oberflächenrauigkeit ist vom Anteil der filmbildenden PUR-Phase abhängig. Ein höherer Anteil der Polyurethanphase verbessert die Oberfläche durch eine verringerte Rauigkeit. Es zeigt sich, daß die Rauigkeit des Films 1:3 (Abb. 3.27b) trotz des geringeren PUR-Anteils vernachlässigbar ist, da der maximale Höhenunterschied R_{\max} der Filmoberfläche nur 74 nm beträgt.

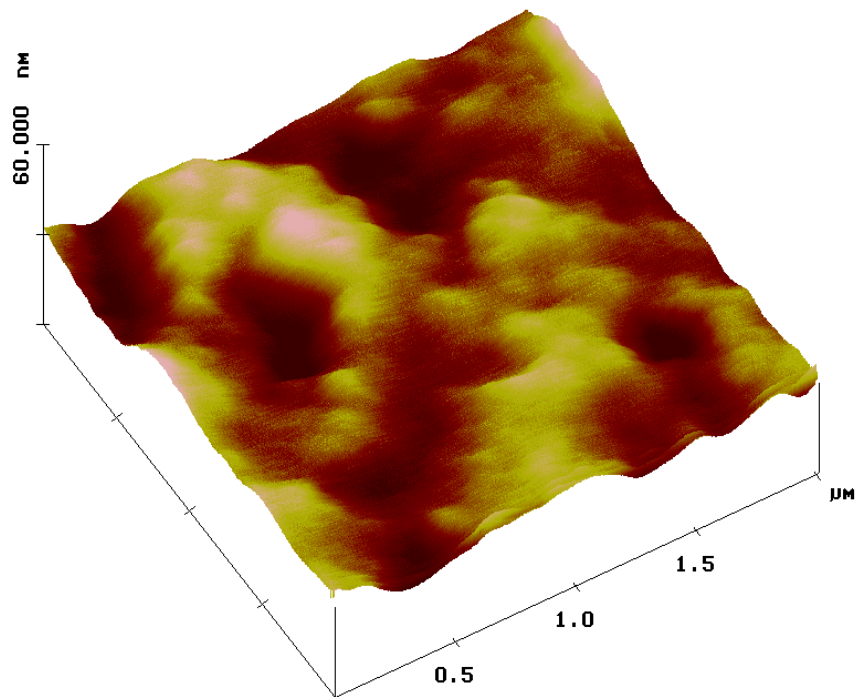


Abb. 3.27a: Oberflächentopographie des Polyurethan-Styrol-Films 1:1

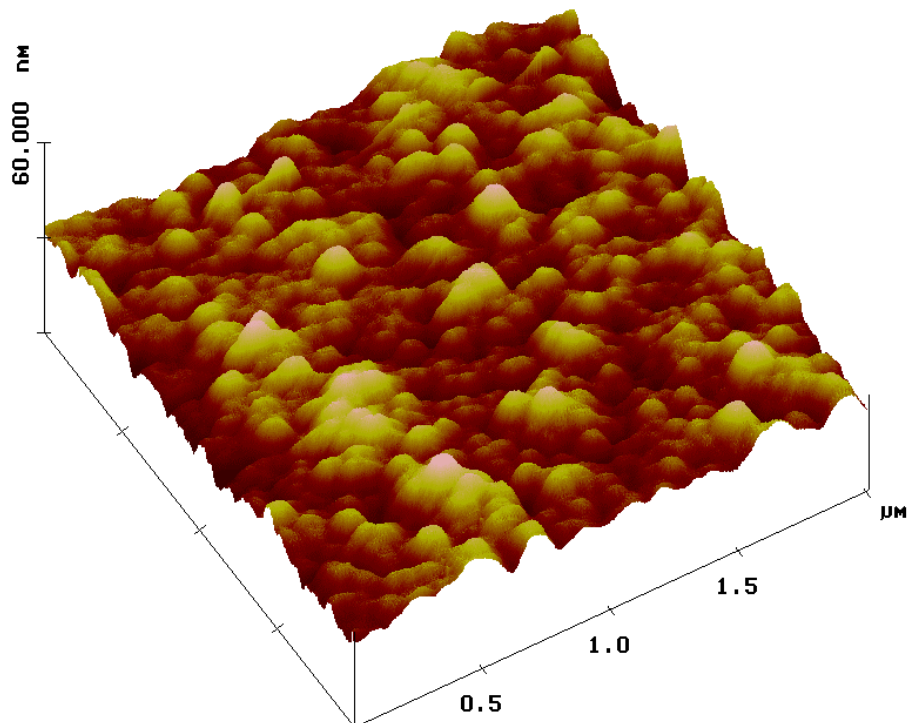


Abb. 3.27b: Oberflächentopographie des Polyurethan-Styrol-Films 1:3

3.4. Kern-Schale-Partikel durch mehrstufige Polymerisation

3.4.1. Einleitung

Für die Emulsionspolymerisation ist die Möglichkeit der Synthese mehrkomponentiger Polymerpartikel bekannt [207]. Diese Partikel werden in einer mehrstufigen Polymerisation dargestellt. Besondere Bedeutung haben Latices mit einer Kern-Schale-Morphologie erlangt. Von Interesse sind insbesondere Partikel, bei denen das Kern- und Schalepolymer hinreichend unterschiedliche Glasübergangstemperaturen aufweisen. Partikel mit weichem Kern- und hartem Mantelpolymer werden beispielsweise als schlagzähmodifizierende Additive für technische Polymere eingesetzt [208,209]. Demgegenüber besitzen Partikel mit hartem Kern und weichem Mantel hervorragende filmbildende Eigenschaften [210].

Die Untersuchungen zur stufenweisen Polymerisation des Polyurethanemulgators mit Styrol in Kapitel 3.2.2.2. konnten nachweisen, daß bei der mehrstufigen Polymerisation die Zunahme der Partikeldurchmesser proportional zur dosierten Monomermenge ist. Damit besitzt das untersuchte System eine wesentliche Voraussetzung für die Synthese von Kern-Schale-Partikeln. Die Zunahme der Partikeldurchmesser sagt jedoch nichts über die Morphologie der Partikel aus. In der Literatur sind eine Vielzahl verschiedener Partikelmorphologien [211] beschrieben. Die Ausbildung einer bestimmten Struktur wird von einer Vielzahl chemischer, physikalischer und verfahrenstechnischer Parameter beeinflusst und ist schwer voraus-sagbar. Meist gilt jedoch, daß die relativ hydrophobere Monomerphase den Partikelkern bildet und die hydrophilere Phase den Mantel.

Im Rahmen der Arbeit sind in einem zweistufigen Polymerisationsprozeß mehrkomponentige Partikel mit einem harten Polystyrolkern (PS) und einer weichen Polybutylmethacrylat-Schale (PBMA) unter Verwendung des Polyurethan-Emulgators synthetisiert worden. In einer ersten Stufe wurde ein PUR-Polystyrol-Latex polymerisiert und der in einem zweiten Polymerisationsschritt mit einem Mantel aus Polybutylmethacrylat versehen wird. Das hydrophile Polyurethan bildet dabei die stabilisierende Außenschicht, vergleichbar niedermolekularen Tensiden. Die Polymerisation wurde unter „starved-feed“-Bedingungen mit kontinuierlicher Monomerdosierung geführt. Der Vorteil der „starved-feed“-Polymerisation ist, daß die Polymerisation in situ auf oder nahe an der Partikeloberfläche stattfindet und eine Diffusion von Monomermolekülen in das Partikel verhindert wird. Diese Technik benutzt eine kinetische Barriere gegen eine thermodynamische Bevorzugung anderer Partikelstrukturen, wie z.B. inverse Kern-Schale-Partikel, bei denen ein hydrophoberes Schalemonomer in den Partikelkern eindringt und die Morphologie invertiert [212].

Für die Untersuchung der Partikelmorphologie ist die Bestimmung der Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) [213] und der Glasübergangstemperaturen herangezogen worden.

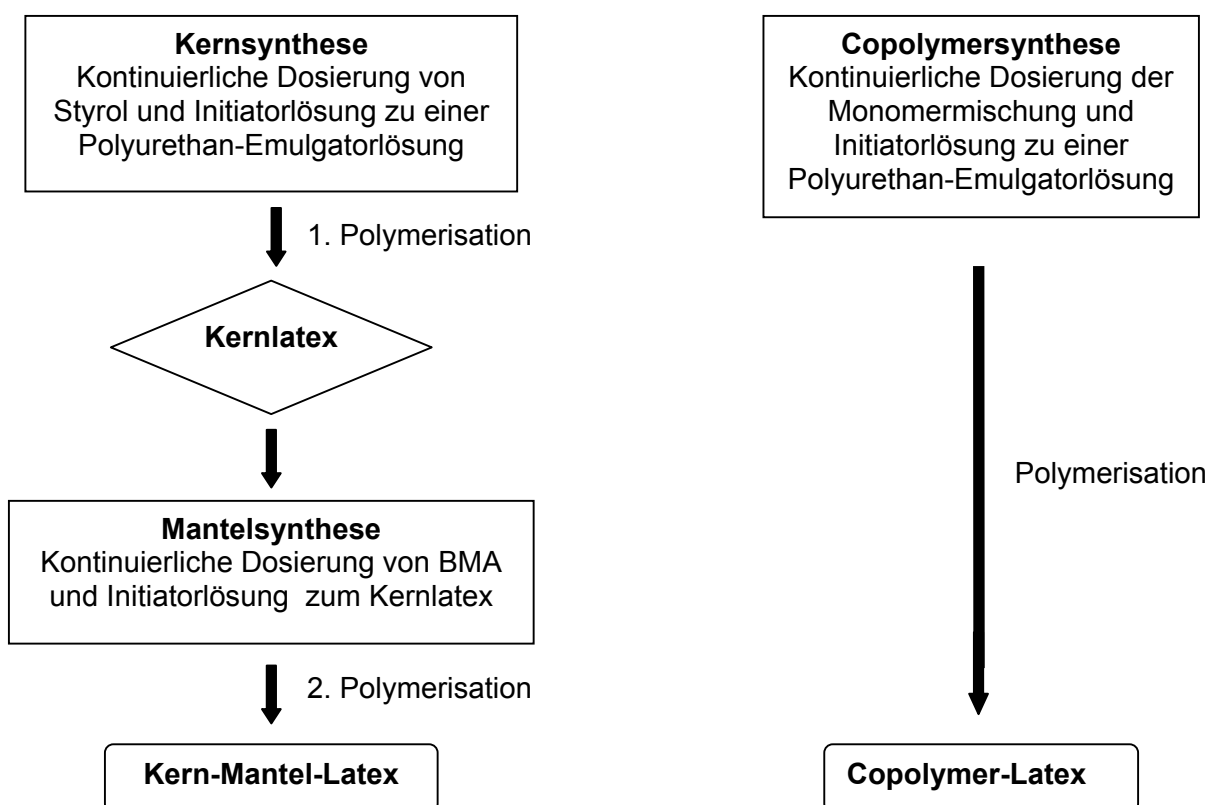
3.4.2. Mindest-Filmbildungs-Temperatur (MFT)

Die MFT stellt eine Temperaturgrenze dar, oberhalb der Polymerdispersionen zu einem geschlossenen Film koaleszieren. Unterhalb dieser Temperatur werden keine Film gebildet. Die minimale Filmbildungstemperatur hängt von einer Vielzahl verschiedener Parameter ab. Dies sind insbesondere die chemischen Zusammensetzung des Polymers [214], die Partikelgröße [215,216] sowie die Art der verwendeten Tenside [217,218]. Unter der Voraussetzung, daß diese Parameter konstant gehalten werden, korreliert die MFT mit der Glasübergangstemperatur des Dispersionspolymers.

Die Verfilmung von Latices ist ein Interdiffusionsprozeß zwischen den Randschichten der Latexpartikel. Für ideale Kern-Mantel-Teilchen wird die MFT von dem Polymer der Partikel-grenzfläche bestimmt [219, 220].

Die MFT kann aufgrund der zahlreichen einwirkenden Parameter nicht direkt für die Charakterisierung der Partikelmorphologie genutzt werden. Um den Einfluß der Partikel-morphologie zu verifizieren, ist eine Gegenüberstellung der Mindestfilmbildungstemperaturen verschiedener Latexsysteme notwendig. In der Arbeit sind die MFT zweistufig polymerisierter Kern-Schale-Dispersionen, einstufig polymerisierter Copolymerdispersionen und die der Mischung beider Homopolymerdispersionen verglichen worden.

Die Syntheserouten sind zur Verdeutlichung in Abbildung 3.28 schematisch dargestellt.



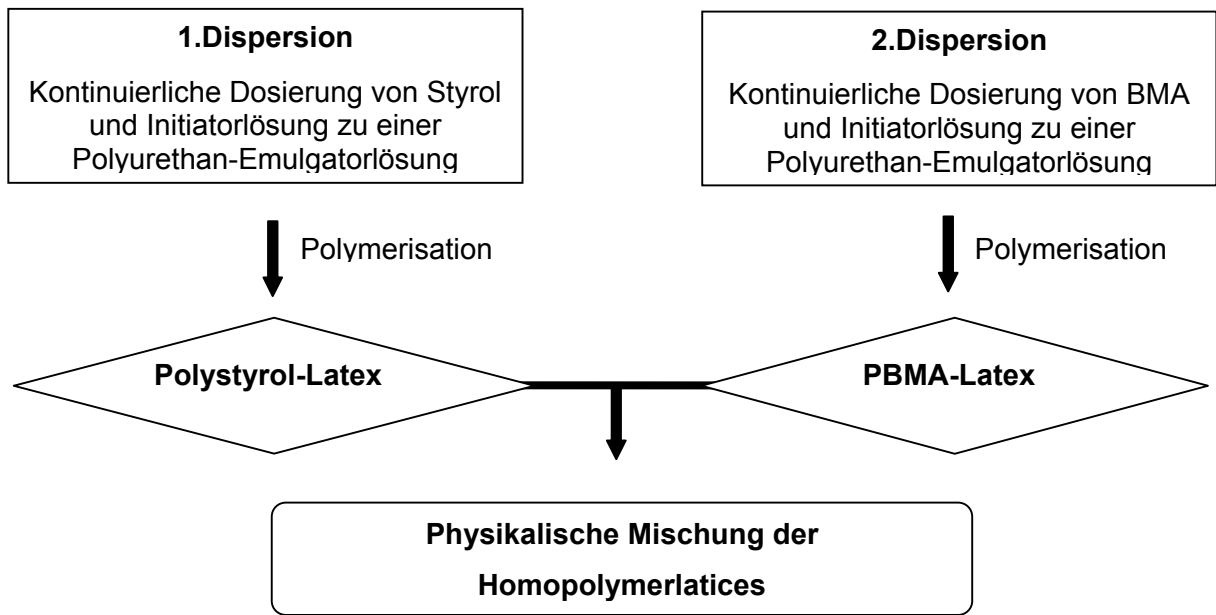


Abb. 3.28: Fließschema der Synthesen der verschiedenen Dispersionen

Die Latices sind als Konzentrationsreihen mit zehnprozentiger Abstufung des Styrol- und BMA-Anteils synthetisiert worden. Der Emulgatoranteil war für alle Dispersionen mit 9 %, bezogen auf den Gesamtpolymergehalt, konstant.

Die Dispersionen werden auf Bleche aufgetragen und im Gradientenofen eingebrannt. Die Mindestfilmbildungstemperatur entspricht dann dem Temperatursegment, ab dem die Dispersion rißfrei und homogen verfilmt ist.

Die Mindestfilmbildungstemperaturen der synthetisierten Latices sind in Tabelle 3.15 aufgeführt.

Tab. 3.15: Mindestfilmbildungstemperatur der Polystyrol-Polybutylmethacrylat-Latices

Styrol-BMA-Massenverhältnis	Mindestfilmbildungstemperatur [°C]		
	Poly-(Styrol-BMA)- Copolymerlatices	Polystyrol-Core/ PBMA-Shell-Latices	Mischungen der PS-/PBMA-Homopolymerlatices
0 : 100	28	28	28
CS 10 : 90	32	36	31
CS 20 : 80	37	36	33
CS 30 : 70	42	37	35
CS 40 : 60	47	40	35
CS 50 : 50	58	42	43
CS 60 : 40	70	49	65
CS 70 : 30	79	83	87

Die Temperaturen sind in Abbildung 3.29 als Funktion der Phasenzusammensetzung der Polymerpartikel aufgetragen.

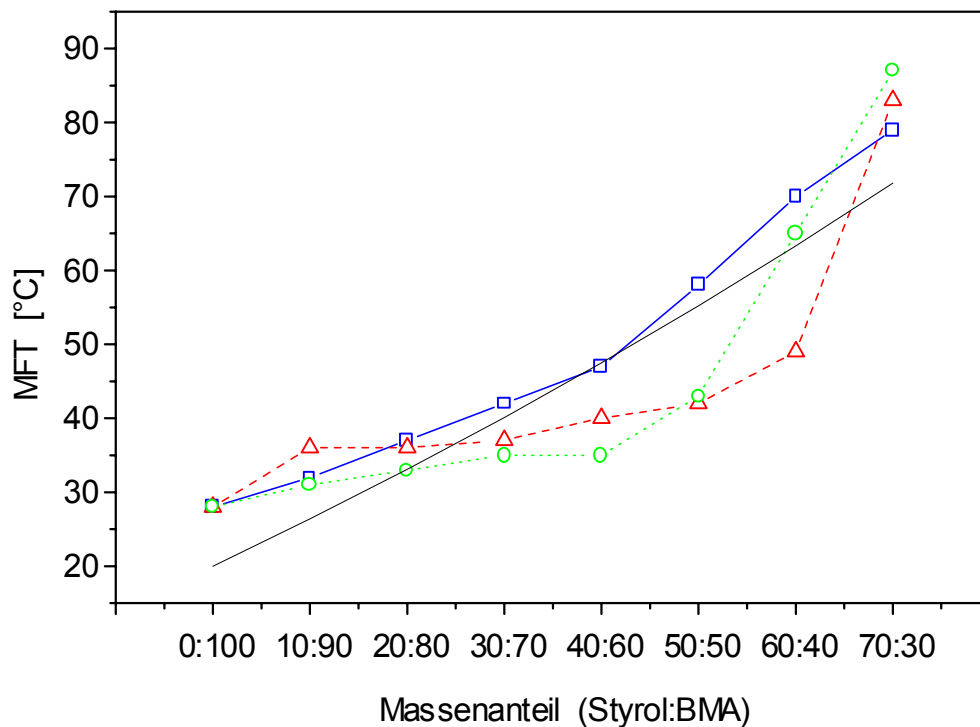


Abb. 3.29: Mindestfilmbildungstemperaturen der Copolymerlatices (—□—); der Core-Shell-Latices (---△---) und der Mischungen der Homopolymerdispersionen (.....○.....) sowie die Glasübergangstemperatur (—)

Die MFT des Copolymerlatex steigt nahezu linear mit Zunahme des Styrolanteils an. Die MFT korreliert mit der Copolymer-Glastemperatur. Die Latexpartikel sind bis zu einem Styrolanteil von 0,7 verfilmbar. Oberhalb dieses Anteils trocknet die Dispersion als Pulver auf dem Prüfblech, so daß keine Filmbildung stattfindet.

Die zweistufig synthetisierten Latexpartikel weisen gegenüber den Copolymerlatices einen zweistufigen Anstieg der MFT auf. Trotz Erhöhung des Styrolanteils bleibt die für die Verfilmung notwendige Temperatur im Bereich von 10:90 bis 60:40 nahezu konstant. Bei einem Styrolanteil von 0,7 wird ein sprunghafter Anstieg der MFT detektiert. Dieser Temperatursprung korrespondiert mit dem in der Literatur beschriebenen Verhalten zweistufig polymerisierter Partikel, die nur bis zu einem Phasenverhältnis von 2/3 Kern- zu 1/3 Mantelpolymer eine geschlossene Schale ausbilden [221]. Oberhalb dieses Verhältnisses weisen die Teilchen eine himbeerartige Morphologie auf, die eine Filmbildung beeinträchtigt. Partikel mit einem Styrolanteil über 0,8 sind nicht mehr verfilmbar.

Die Mindestfilmbildungstemperaturen der Mischungen aus Styrol- und BMA-Partikeln zeigen einen der Kern-Schale-Partikeln vergleichbaren Verlauf. Die MFT ist trotz Zunahme des

Styrolanteils über einen weiten Konzentrationsbereich nahezu konstant. Ein Massenanteil von Styrolpartikeln von 0.6 führt zu einem sprunghaften Anstieg der MFT. Die Grenze der Filmbildung liegt bei einem Styrolanteil von 0.7. Zwischen den Filmbildungstemperaturen der Kern-Schale-Partikel und denen der physikalischen Mischung besteht innerhalb eines Bereiches von 10/90 bis 50/50 kein signifikanter Unterschied. Beiden Systemen gemeinsam ist der relativ geringe Einfluß des Phasenverhältnisses. Die geringen Unterschiede der MFT zwischen den zweistufig polymerisierten Latices und der Dispersionsmischung sind durch Betrachtung der physikalischen Grundlagen der Filmbildung erklärbar. Die Kern-Mantel-Partikel sind durch die Interdiffusion der aus PBMA bestehenden Partikelgrenzschicht verfilmbar. In der Latexmischung verfilmen die PBMA-Latexteilchen und bilden eine Matrix um die Polystyrol-Teilchen aus. Mit Zunahme des Anteils der Polystyrol-Partikel steigt die MFT etwas an, da die PBMA-Partikel eine größere Grenzfläche ausbilden müssen. Die zusätzliche Energie für die verbesserte Beweglichkeit der Polymerketten wird durch die höherer Temperatur erbracht. Bei einem PBMA-Anteil < 0.4 steigt die MFT sprunghaft an. Die Kern-Mantel-Partikel verfilmen für dieses Verhältnis mit einer um 16 K niedrigeren MFT.

Die geringe Zunahme der MFT der Kern-Schale-Latices im Vergleich zu den Copolymer-dispersionen weist auf signifikante Unterschiede in der Morphologie der Latexpartikel hin. Die Ausbildung einer BMA-Schale um die vorgelegten Styrolpartikel würde die Glas-temperatur der die Verfilmung bestimmenden Schale erniedrigen und die MFT herabsetzen. Voraussetzung dafür ist, daß die Partikelneubildung während der zweiten Polymerisationsstufe unterdrückt wird. Anderenfalls würde die Abhängigkeit der MFT der physikalischen Mischung beider Latices entsprechen. In Kapitel 3.2. wurde nachgewiesen, daß bei Verwendung eines Saatlatex keine Partikelneubildung stattfindet. Die Saatpartikel stellen die Polymerisationszentren für zugegebenes Monomer dar, wodurch die Partikeldurchmesser proportional zur kubischen Wurzel des eingesetzten Latex-Monomer-Phasenverhältnisses anwachsen.

Die Zunahme der Partikeldurchmesser ist mittels der Feld-Fluß-Fraktionierung verfolgt worden. Abbildung 3.30 zeigt die Verteilung der Teilchendurchmesser für den Kern-Schale-Latex 50:50.

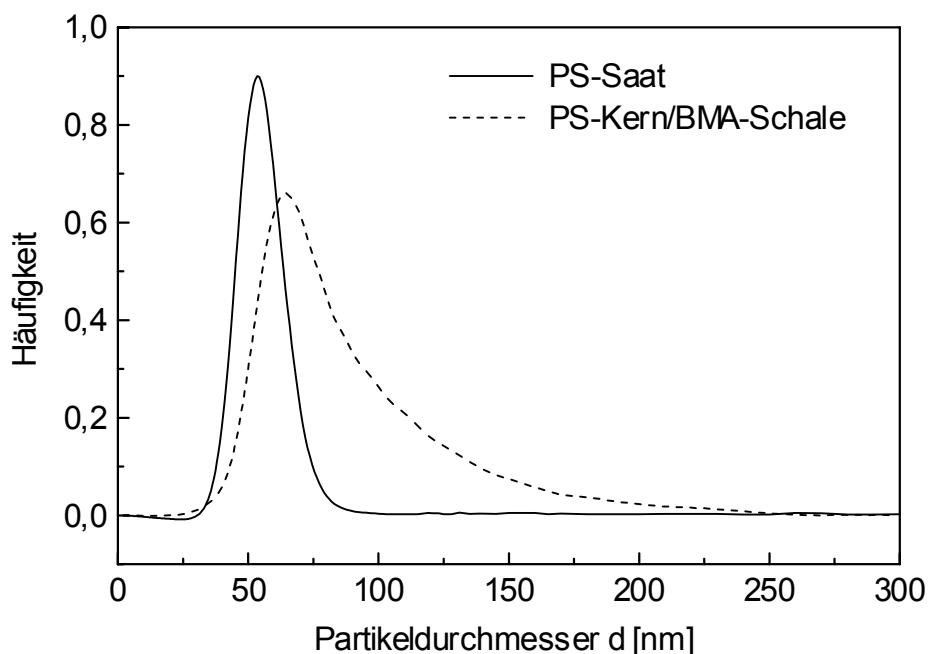


Abb. 3.30: Normierte Partikelgrößenverteilung der Stufen des zweistufig polymerisierten PS/PBMA-Latex 50:50

Die Größenverteilung der Saatpartikel werden durch die zweite Polymerisationsstufe zu höheren Durchmessern verschoben. Dabei nimmt die Polydispersität der Verteilung aufgrund der Erhöhung des Anteils großer Partikel stark zu. Dies weist darauf hin, daß das Anwachsen der Partikeldurchmesser durch die Polymerisation des Schalemonomers von einer teilweisen Partikelagglomeration begleitet ist. Die Polydispersität wächst durch die zweite Stufe stark an, so daß der Vergleich der Momente beider Verteilungen wenig aussagefähig ist. Besser ist die Auswertung der Maximalwerte der Verteilungen geeignet. Für den Saatlatex beträgt der Wert des häufigsten Durchmessers $d_{\max} = 53 \text{ nm}$ und für den Kern-Mantel-Latex $d_{\max} = 64 \text{ nm}$. Der Faktor für das Anwachsen der Durchmesser kann aus dem Phasenverhältnis Gl. 3.7 berechnet werden und beträgt $(11/6)^{1/3} = 1.22$. Der kalkulierte Wert von 65 nm stimmt nahezu mit dem häufigsten Durchmesser von 64 nm überein.

Es muß berücksichtigt werden, daß die Polymerisation unter diesen Bedingungen nicht optimal für eine Synthese von Kern-Schale-Partikeln ist, da ein nicht vernachlässigbarer Anteil der Partikel agglomeriert. Ursächlich hierfür könnte der hohe Festkörper von 0.3 sowie die geringe Emulgatorkonzentration sein. Durch eine Verringerung des Festkörper auf 0.1 und der Erhöhung der Polyurethananteils kann die Synthese optimiert werden. In Abbildung

3.31 sind die Verteilung der Durchmesser für einen Latex mit einem Emulgatoranteil von 0.25 dargestellt. Die Kurven sind auf gleiche Flächen normiert.

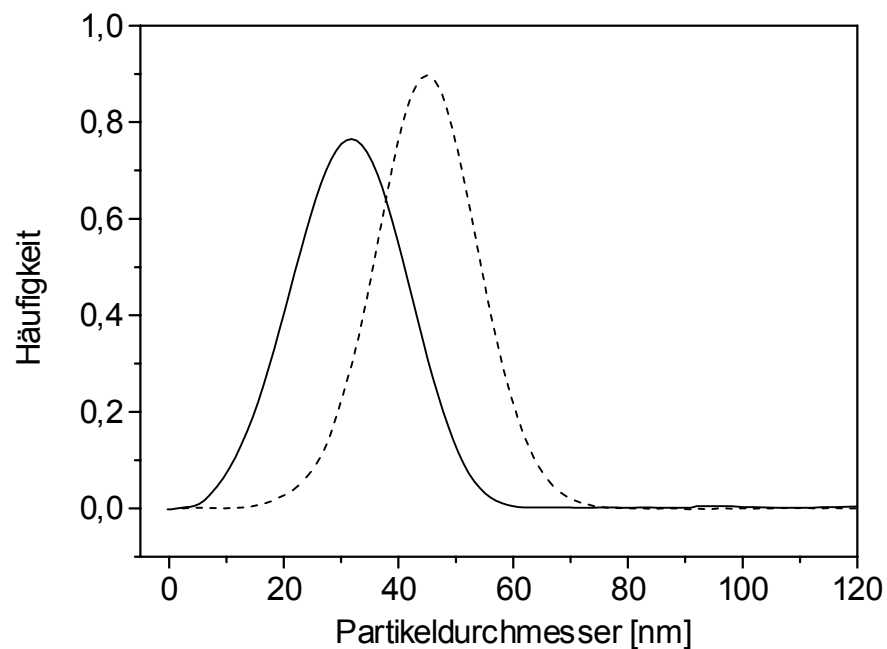


Abb. 3.31: Partikelgrößenverteilung des Kernlatex PU:PS 1:1 (—) und des Kern-Schale-Latex PU:PS:PBMA 1:1:2 (-----)

Die Polymerisation des Mantels verläuft unter den gewählten Synthesebedingungen ideal. Das Anwachsen der mittleren Partikeldurchmesser entspricht dem eingesetzten Kernpartikel-Monomer-Phasenverhältnis. Der Kernlatex mit einem volumenmittleren Durchmesser von $d_{LT} = 35 \text{ nm}$ wächst in der zweiten Stufe auf $d_{LT} = 46 \text{ nm}$. Dem eingesetzten Phasenverhältnis entspricht ein theoretischer Wert von 44 nm. In der zweiten Stufe ist eine Verringerung der Polydispersität der Größenverteilung beobachtbar. Eine Agglomeration von Latexteilchen wird unter diesen Synthesebedingungen unterdrückt.

3.4.3. Glasübergangstemperaturen

Die Differential-Scanning-Kalorimetrie ist ein geeignetes Werkzeug, um die Mischbarkeit von Polymerphasen zu untersuchen [222]. Für ideal mischbare, amorphe Systeme existiert nur ein einziger Glasübergang. Demgegenüber weisen phasenseparierte, amorphe Polymere zwei den einzelnen reinen Polymeren entsprechende Übergänge auf.

Für die zweistufig synthetisierten Latices würden im Falle der Phasenseparation im Gegensatz zu den Copolymerteilchen zwei Glasübergänge nachweisbar sein. Voraussetzung dafür ist neben der Unmischbarkeit der Phasen eine hinreichende Größe der Homopolymerdomänen ($> 3 \text{ nm}$), da kleinere Strukturen nicht aufgelöst werden [223].

Die synthetisierten Dispersionspolymere sind mittels Differential-Scanning-Calorimetrie analysiert worden. Abbildung 3.32 zeigt die DSC-Kurven am Beispiel der Styrol/BMA 30:70-Latices für die unterschiedlichen Latexpolymere.

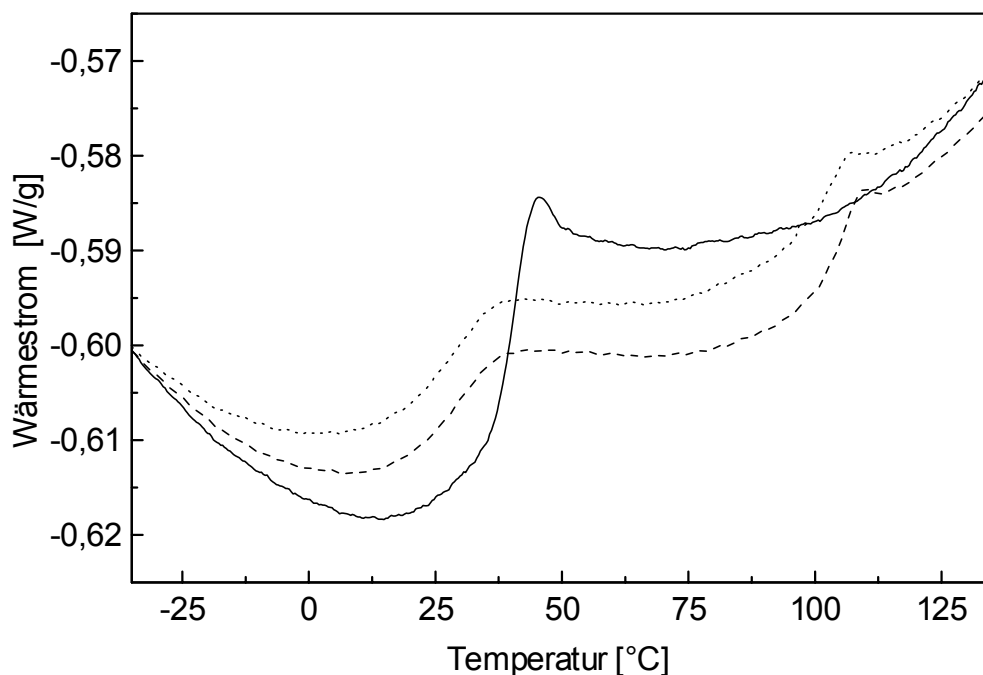


Abb. 3.32: DSC-Kurven des (Styrol-BMA)-Copolymers (—); des PS/PBMA-Hybridpolymers (.....) und der PS- und PBMA-Latexmischung (---) mit einem Styrol/BMA-Massenverhältnis von 30:70

Die Kern-Mantel-Partikel und die Mischung weisen zwei getrennte Glasübergänge auf. Die Glasübergangstemperaturen entsprechen denen der reinen PBMA- von 20 °C bzw. der Polystyrol-Phase mit 100 °C [224]. Für das Copolymer wird nur ein einzelner Glasübergang detektiert. Die gemessene Glastemperatur beträgt für das Copolymer 39 °C und stimmt mit dem kalkulierten Wert der Fox-Gleichung (Gl. 3.18) von 40 °C überein.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}} \quad (3.18)$$

Im Temperaturbereich von -30°C bis -25°C ist für alle gemessene Proben ein weiterer Glasübergang detektierbar, der dem Polyurethan-Emulgator zugeordnet werden kann. Bedingt durch den geringen Anteil am Gesamtpolymer ($w_{PU} = 0.09$) ist der Übergang nicht ausreichend aufgelöst.

In Tabelle 3.16 sind die gemessenen und kalkulierten Glasübergangstemperaturen der verschiedenen Copolymerlatices aufgeführt.

Tab.3.16: Glasübergangstemperaturen für die Poly(Styrol-BMA)-Copolymere

Styrol-BMAMassenverhältnis	Glastemperatur Meßwerte	Glastemperatur Fox-Gleichung
	[°C]	[°C]
CS 10:90	25	26.4
CS 20:80	31	33.1
CS 30:70	39	40.1
CS 40:60	47	47.5
CS 50:50	53	55.2
CS 60:40	62	63.3
CS 70:30	70	71.8

-

Die Glastemperaturen der Copolymere werden vom eingesetzten Monomerverhältnis bestimmt und sind mit den kalkulierten Werten der Fox-Gleichung innerhalb der Fehlergrenze konsistent. Es liegt ein reines Copolymer vor.

Übereinstimmend werden für alle zweistufig polymerisierten Latices und die Latexmischungen zwei Glasübergänge detektiert. Die Glastemperaturen entsprechen mit 20-35°C und 96-105°C jeweils der Polybutylmethacrylat- bzw. der Polystyrolphase, was auf eine Separation der Polymerphasen schließen läßt.

Die Ergebnisse der FFF sowie die Messung der MFT und der Glastemperaturen zeigen, daß die Synthese von mehrphasiger Polymerpartikeln durch die zweistufige Polymerisation auch unter Verwendung des polymeren Polyurethanemulgators möglich ist. In der zweiten Polymerisationsstufe wachsen die Partikel entsprechend der eingesetzten Menge an Monomer. Das in der zweiten Stufe synthetisierte Polymer liegt innerhalb der Partikel als selbständige Phase vor. Die MFT weist darauf hin, daß das Polymer der zweiten Polymerisationsstufe einen Mantel um den Polystyrol-Kern bildet und für die Verfilmung verantwortlich ist.

3.4.4. Dynamische-thermomechanische Analyse

Die zweistufig polymerisierten Latices und die physikalische Mischung der Latices weisen hinsichtlich ihrer Filmbildung und der Charakteristik der Glasübergänge keine signifikanten Unterschiede auf, so daß die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften Informationen über morphologische Unterschiede liefern sollten.

Eine Möglichkeit die Festkörpereigenschaften von Polymerfilmen innerhalb eines Temperaturfensters zu charakterisieren, bietet die Dynamisch-Thermomechanische-Analyse (DTMA). Die Methode mißt das linearviskoelastische Deformationsverhalten von Festkörpern in Abhängigkeit von der Temperatur und ermöglicht u.a. die Bestimmung der Elastizität (Speichermodul), das Vermögen, kinetische Energie in Wärme umzuwandeln (Verlustmodul) sowie die Glasübergangstemperatur.

In Abbildung 3.33 ist der Verlauf des Speichermoduls in einem Temperaturbereich von -40°C bis 125°C der verfilmten Latices dargestellt. Exemplarisch ist die 30:70 Phasenzusammensetzung (30% Styrol/70% BMA) der Kern-Schale-Dispersion bzw. die Mischung ausgewählt worden, da diese Dispersionen eine optimale Probenpräparation der freien Filme ermöglichte.

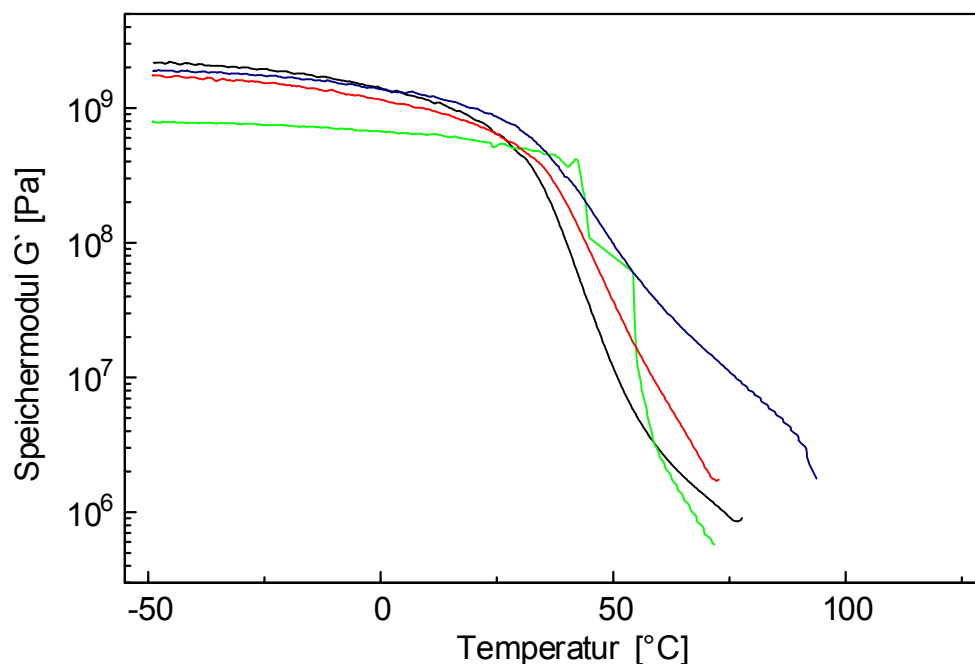


Abb. 3.33: Speichermodul G' in Abhängigkeit von der Temperatur für PBMA-Homopolymer (—); Poly(Styrol-BMA)-Copolymer (—); PS/PBMA-Kern-Schale-Polymer (—); und die PS/PBMA-Latexmischung (—) mit einem Styrol:BMA-Massenverhältnis von 30:70

Das Anfangsniveau des Speichermoduls ist für die Proben nahezu identisch. Lediglich der aus dem Copolymer gebildete Film weist einen niedrigeren Anfangsmodul auf. Die Proben mit einer PBMA-Phase zeigen im Temperaturbereich von -50°C bis 30°C einen identischen Verlauf des Speichermoduls. Im Bereich $>30^{\circ}\text{C}$ nimmt der Speichermodul dieser Filme stark ab. Der Beginn des Abfalls korreliert mit dem Glasübergang der kontinuierlichen PBMA-Phase.

Die PBMA-Probe weist den stärksten Abfall des Speichermoduls auf. Für die Kern-Mantel-Probe ist der Abfall des Moduls weniger ausgeprägt. Den geringsten negativen Anstieg besitzt die Mischung aus Polystyrol- und PBMA-Partikeln. Der Elastizitätsmodul des Copolymerfilms fällt mit Erreichen des Copolymer-Glasübergangs ($T_g = 39^{\circ}\text{C}$), vergleichbar dem PBMA-Homopolymer sehr stark ab. Die Glasübergangstemperaturen sind mit denen in der DSC gemessenen Werten konsistent.

Die Filme mit einer homogenen Polymerphase weisen geringere Speichermoduli als die zweiphasigen Filme auf (der Polyurethanemulgator wird aufgrund seines geringen Anteils nicht in die Betrachtung einbezogen). Die physikalische Mischung besitzt den geringsten Abfall der Elastizität. Bei einer Temperatur von 50°C liegt der Speichermodul eine Zehnerpotenz über der des PBMA-Films. Die G' -Modulkurve der Kern-Mantel-Partikel verläuft zwischen den beiden Proben. Die Erweichungspunkte mehrphasiger Blends und IPN's korrelieren allgemein mit der Glastemperatur der kontinuierlichen Phase [225]. Für den Hybrid- und Mischungsfilm bedeutet dies, daß die kontinuierliche Phase vom PBMA gebildet wird.

Der geringere Abfall des Speichermoduls der physikalischen Mischung im Vergleich zu den zweistufig polymerisierten Partikeln weist auf Unterschiede der Filmmorphologie hin. Die Polystyrolpartikel in der Mischung werden als disperse Phase von den PBMA-Partikeln als Matrix umschlossen. Bei Erreichen der Glastemperatur der PBMA-Matrix wird durch die disperse Phase der Abfall des Speichermoduls verzögert. Die Filme werden durch die disperse Phase „verstärkt“. Weniger ausgeprägt ist dieses Verhalten für die Hybridpartikel. Als Ursache dafür sind Unterschiede der Filmmorphologie anzuführen, wobei insbesondere die Größe der Polystyrol-Domänen eine Rolle spielen dürfte. In Abbildung 3.34 ist eine zweidimensionale Simulation der Filmmorphologie einer physikalischen Latexmischung abgebildet. Es wird dabei vorausgesetzt, daß die Anordnung der Latexpartikel im Film statistisch erfolgt und ein Latexpartikel keinen Einfluß auf die Wahl seiner Nachbarn ausübt. Weiterhin bleibt die Verteilung der Partikeldurchmesser unberücksichtigt.

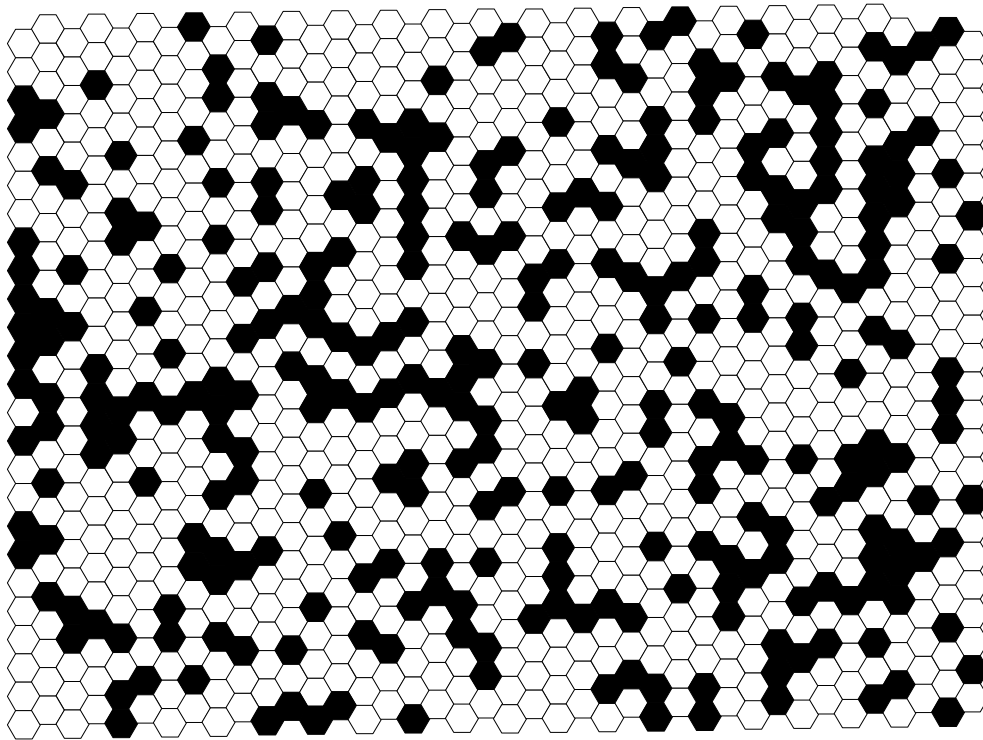


Abb. 3.34: *Simulation der zweidimensionalen Filmmorphologie für die Latexmischung mit einem Phasenverhältnis der Polystyrol- zu PBMA-Partikeln von 30:70 für 1000 Latexpartikel (Polystyrol – schwarz; PBMA – weiß)*

Die statistische Anordnung der Latexpartikel weist Polystyrol-Domänen innerhalb der PBMA-Matrix auf. Diese Strukturen könnten der elastischen Verformung des Films auch oberhalb der Glasstemperatur der Matrix entgegenwirken. Ursächlich dafür wären die Reibungskräfte zwischen den Polystyrolpartikel bzw. mit der Matrix. Für die zweistufig polymerisierten Partikel ist die Ausbildung von Domänen aus benachbarten Polystyrolpartikeln unter der Voraussetzung, daß die PS-Kernpartikel von PBMA als Schale umgeben sind, nicht möglich. Die Verteilung der PS-Domänen ist für diesen Fall homogen. Der elastischen Verformung der Matrix wird weniger Widerstand entgegengesetzt, woraus der vergleichsweise stärkere Abfall des Elastizitätsmoduls resultiert.

Die Dispersionen sind bei einer Temperatur von 80°C verfilmt worden. Die Filmbildung unterhalb der Glasstemperatur der dispersen Phase hat zur Folge, daß die Polystyrol-Partikel nicht koaleszieren. Durch Tempern der Filme oberhalb der Glasstemperatur der Polystyrolphase ist die Koaleszenz dieser Partikel möglich. Diese Koaleszenz müßte sich in veränderten thermomechanischen Eigenschaften widerspiegeln. Die DTMA-Analyse wurde für die zweiphasigen Filme nach deren Temperung bei 125°C über den Zeitraum von einer Stunde wiederholt.

In Abbildung 3.35 sind die Elastizitätsmoduli in Abhängigkeit von der Temperatur für die Latexmischung und die zweistufig polymerisierten Latex im ungetemperten und getemperten Zustand gegenübergestellt.

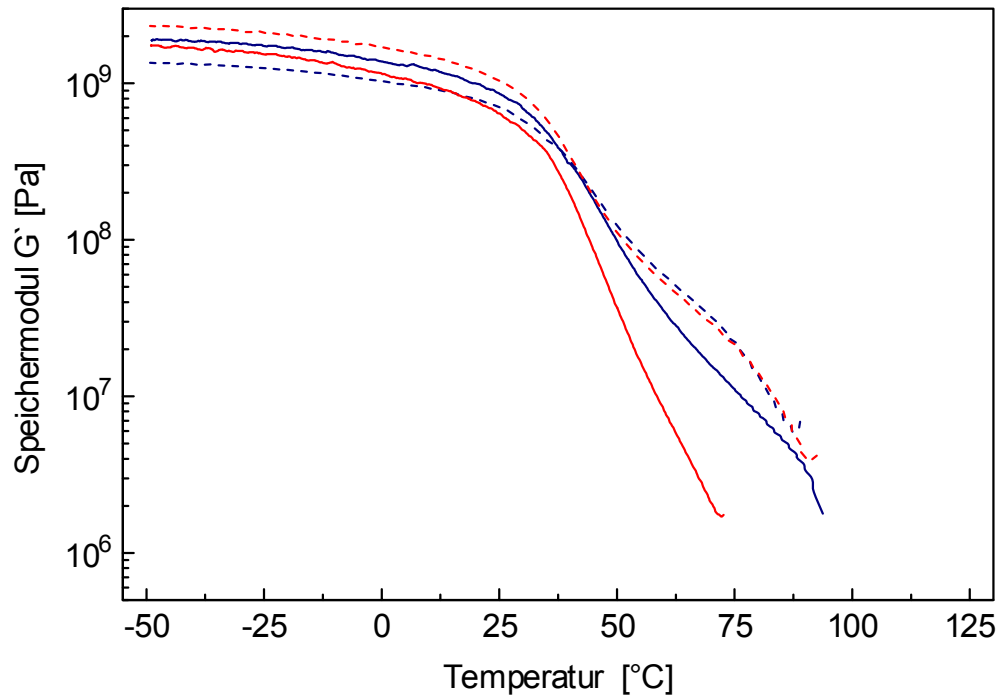


Abb. 3.35: Speichermodul G' in Abhängigkeit von der Temperatur der zweistufig polymerisierten Partikel: a. ungetempert (—) und b. getempert (- - -) sowie der Mischungsprobe: c. ungetempert (—) und d. getempert (- - -)

Als Folge der Temperung verringert sich für beide Systeme der Abfall des Speichermoduls. Dabei ist der Unterschied zwischen der getemperten und ungetemperten Probe für den zweistufig polymerisierten Latex (Kern-Schale) ausgeprägter als für die Mischung. Zwischen den Kurven der Speichermoduli der getemperten Filme besteht kein signifikanter Unterschied. Die Drift des Speichermoduls deutet auf eine Veränderung der Filmmorphologie hin. Durch eine Temperung oberhalb der Glasatemperatur der Polystyrolphase wird deren molekulare Mobilität soweit erhöht, daß durch die thermisch induzierte Koaleszenz der PS-Partikel die Grenzflächenenergie zwischen den Polymerphasen minimiert werden kann. Die Konsistenz zwischen den Kurven der getemperten Proben ist ein Hinweis darauf, daß beide Systeme durch die Temperung einem Gleichgewichtszustand der Phasenseparation entgegenstreben [226]. Die Drift des Elastizitätsmoduls nach der Temperung ist für die Kern-Mantel-Probe größer als für die Mischungsprobe. Das deutet darauf hin, daß die Polymerphasen stärker separiert vorliegen und eine größere Phasengrenzfläche als in der Mischungsprobe ausbilden. Durch die Temperung wird dieser Unterschied egalisiert.

Die Ausprägung der Phasenseparation in Polymerblends spiegelt sich außerdem in den Verlustmodul-Temperatur-Kurven wider. Die Verlustmoduli G'' der ungetemperten und getemperten Latexprouben sind in Abbildung 3.36 dargestellt.

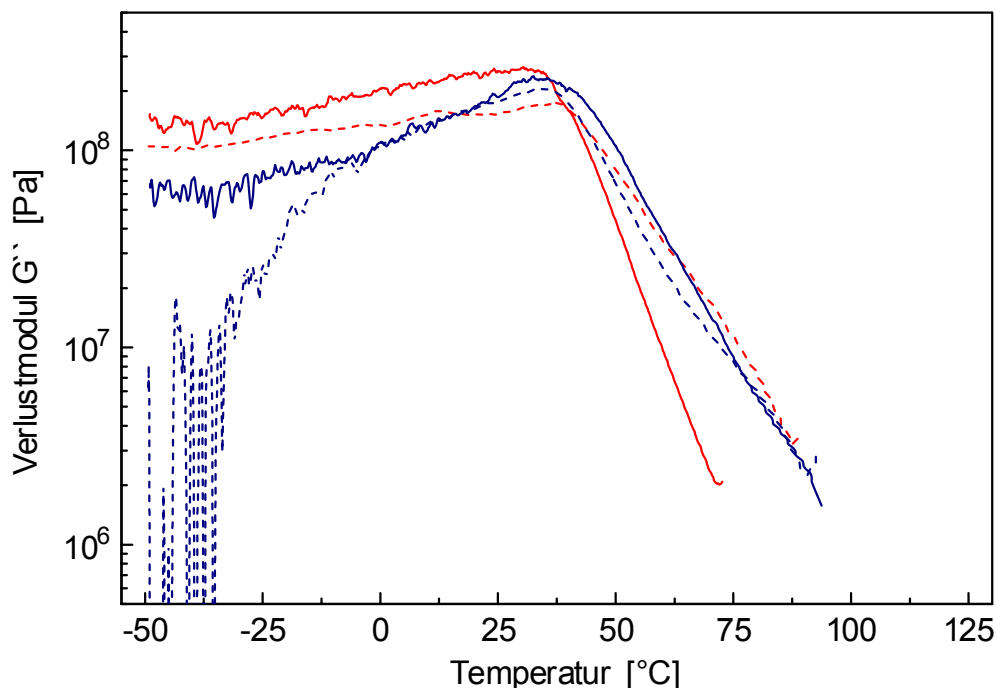


Abb. 3.36: Verlustmodul G'' in Abhängigkeit von der Temperatur der zweistufig polymerisierten Partikel: a. ungetempert (—) und b. getempert (---) sowie der Mischungsprobe: c. ungetempert (—) und d. getempert (---)

Die Verlustmoduli steigen mit zunehmender Temperatur an und erreichen im Bereich des Glasübergangs der PBMA-Phase ein Maximum. Mit Erhöhung der Temperatur sinkt der Verlustmodul wieder ab. Die steilste Abnahme zeigt der ungetemperte Film der Kern-Mantel-Partikel, wohingegen der Mischungsfilm einen geringeren Abfall aufweist.

Zwischen dem getemperten Kern-Mantel-Film und dem ungetemperten bzw. getemperten Mischungsfilm besteht kein signifikanter Unterschied. Für die getemperten Filme ist ein Minimum des Verlustmoduls in einem Temperaturbereich von 87°C bis 91°C angedeutet.

Die Verlustmodulkurve läßt analog der DSC-Messung Rückschlüsse über die Mischbarkeit von polymeren Phasen zu [227]. Das Auftreten von mehreren Maxima im Bereich der Glasktemperaturen der einzelnen reinen Polymerphasen wird für unmischbare Systeme mit einer starken Phasenseparation beobachtet. Die gemessenen Kurven der getemperten Filme erreichen das zweite Maximum des Polystyrolübergangs nicht, da die Filme die mechanische Stabilität durch das Fließen verlieren. Die Ergebnisse bestätigen ebenfalls die Zunahme der Phasenseparation bedingt durch das Tempern der Filme. Außerdem weist die Messung darauf hin, daß der Mischungsfilm vor dem Tempern stärker phasensepariert ist.

Analoge Beobachtungen sind für Polystyrol/Polybutylmethacrylat Core-Shell-Partikel beschrieben [226]. Auch für dieses System nahm die Phasenseparation während der Temperung zu.

3.4.5. Mechanische Härte der Polymerfilme

Eine wichtige Werkstoffeigenschaft, insbesondere für den Einsatz von Polymeren in Beschichtungen, ist die mechanische Härte. Die Härte kennzeichnet den mechanischen Widerstand, den ein Werkstoff dem Eindringen eines anderen, härteren Körpers entgegensetzt. Die Härte ist experimentell bestimmbar, wobei die ermittelte Härtezahl vom Prüfverfahren abhängig ist.

3.4.5.1. Pendelhärte

Eine insbesondere für Polymerfilme wie Lackierungen oft verwendete Härtekennzahl ist die Pendelhärte. Diese Härte wird durch die Dämpfung eines Pendels, dessen Auflagepunkte sich auf der Probenoberfläche befinden, bestimmt. Die kinetische Energie des Pendels wird durch Reibung dissipiert. Die Dämpfung ist ein Maß für die Werkstoffhärte und wird in Sekunden angegeben.

In Abbildung 3.37 sind die Pendelhärten der Filme aus den beschriebenen Latices in Abhängigkeit der Monomerzusammensetzung dargestellt.

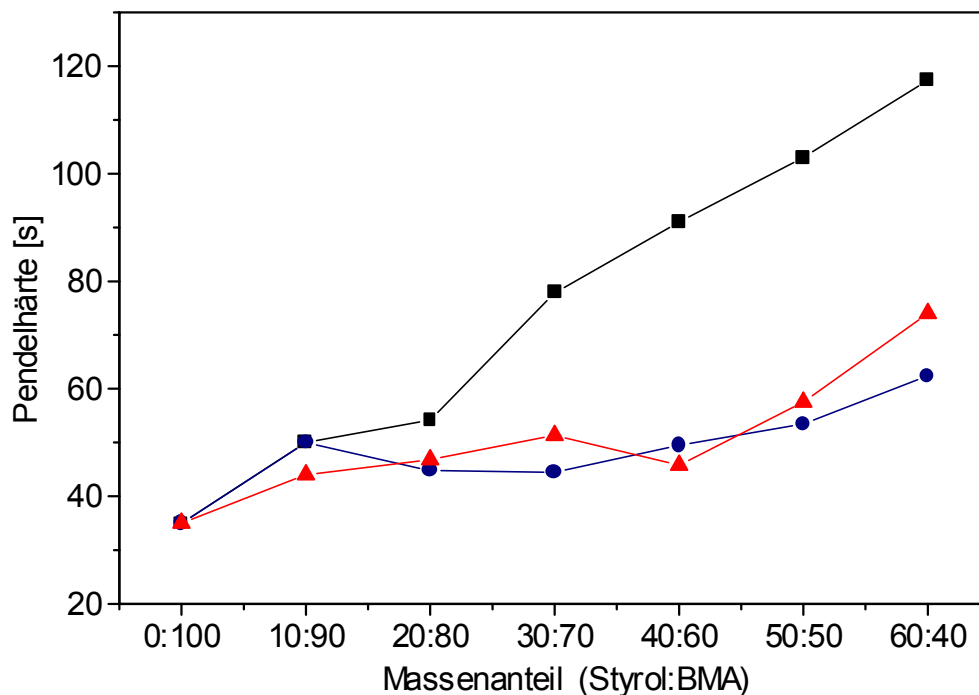


Abb. 3.37: Pendelhärte der Filme des Copolymers (—■—); der Hybridpartikel (—▲—) und der Latexmischung (—●—)

Die Pendelhärte des Copolymers steigt linear mit Erhöhung des Styrolanteils an. Demgegenüber weisen die Mischungs- und Hybridpartikelproben nur eine geringe Zunahme der Pendelhärte auf und zeigen generell geringere Härten als die Copolymerfilme gleicher Zusammensetzung. Die Pendelhärte der Mischungs-Filme und der verfilmten Kern-Schale-Partikel ist in einem Bereich von 10:90 bis 50:50 nahezu unabhängig von der monomeren Zusammensetzung. Der Anteil der Polystyrolphase beeinflusst die Pendelhärte kaum, diese wird nahezu ausschließlich von der PBMA-Matrix bestimmt.

3.4.5.2. Mikro Eindringtiefe

Die Polymerfilme sind weiterhin mit dem Mikro Eindringtiefe-Test [228] unter Verwendung des Fisherscope's untersucht worden. Die Untersuchungsmethode ermöglicht neben der Messung der Mikro Härte auch die Bestimmung der plastischen und elastischen Anteile sowie des Fließverhaltens von Festkörpern. Von besonderem Interesse ist die Untersuchung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen, die eine Voraussage des mechanischen Verhaltens ermöglichen. Die Mikro Härte von Polymeren konnte bereits mit Strukturparametern von polymeren Festkörpern, wie der Lamellendicke, der Kristallinität und der Kettenorientierung korreliert werden [229].

Für die Untersuchung wird eine quadratische Diamantpyramide mit einer definierten Kraft senkrecht auf die Probe gedrückt und die Eindringtiefe bestimmt. Die Universalhärte oder Mikro Härte ergibt sich als Quotient der Kraft durch die Eindruckoberfläche (Abbildung 3.38).

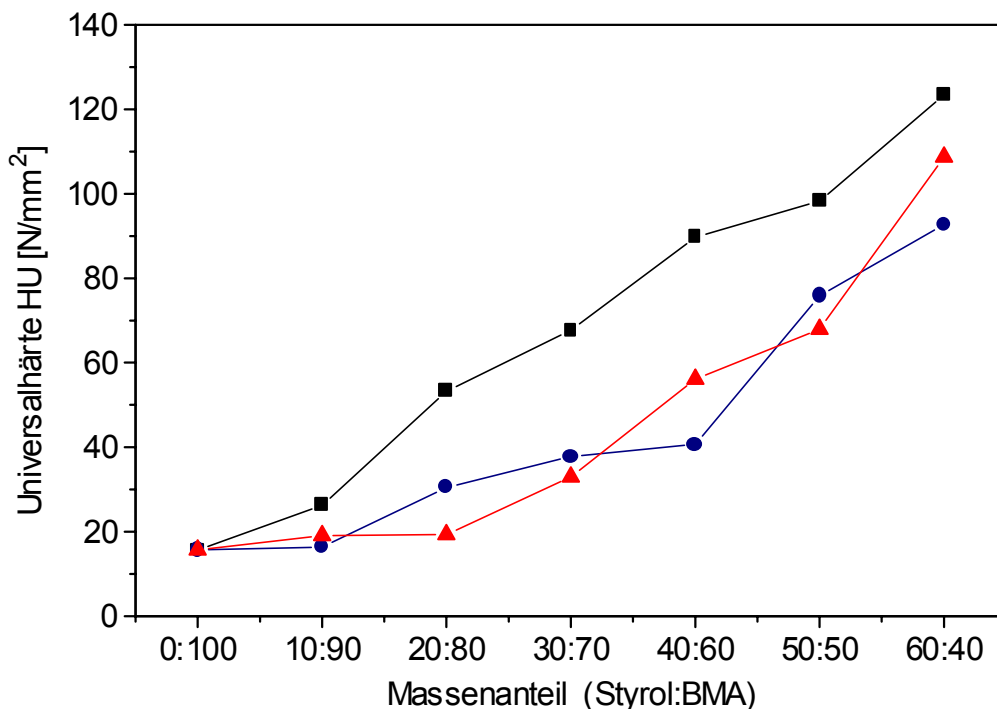


Abb. 3.38: Universalhärte der Filme des Copolymers (—■—); der Hybridpartikel (—▲—) und der Latexmischung (—●—)

Für das Copolymers steigt die Universalhärte, analog der Pendelhärte, mit Zunahme des Styrolanteils linear an. Die Härte der Hybridpolymer- und der Mischungsprobe nimmt ebenfalls nahezu linear mit dem Styrolgehalt an. Die Härte der Filme ist generell geringer als die der Copolymerproben.

Die nahezu lineare Abhängigkeit der Universalhärte von der Zusammensetzung für die Hybrid- und Mischungsfilme steht im Gegensatz zu dem relativ geringen Einfluß auf die Pendelhärte. Nur für das Copolymer korrelieren beide Härtemessungen. Berücksichtigt werden muß jedoch, daß die Messung der Universalhärte durch das Eindringen der Meßpyramide in den Polymerfilm mit einer teilweisen plastischen, irreversiblen Deformation verbunden ist. Demgegenüber wird die Energie bei der Messung der Pendelhärte durch elastische Verformung dissipiert.

In Abbildung 3.39 ist die plastische Härte der Filme in Abhängigkeit der Zusammensetzung dargestellt.

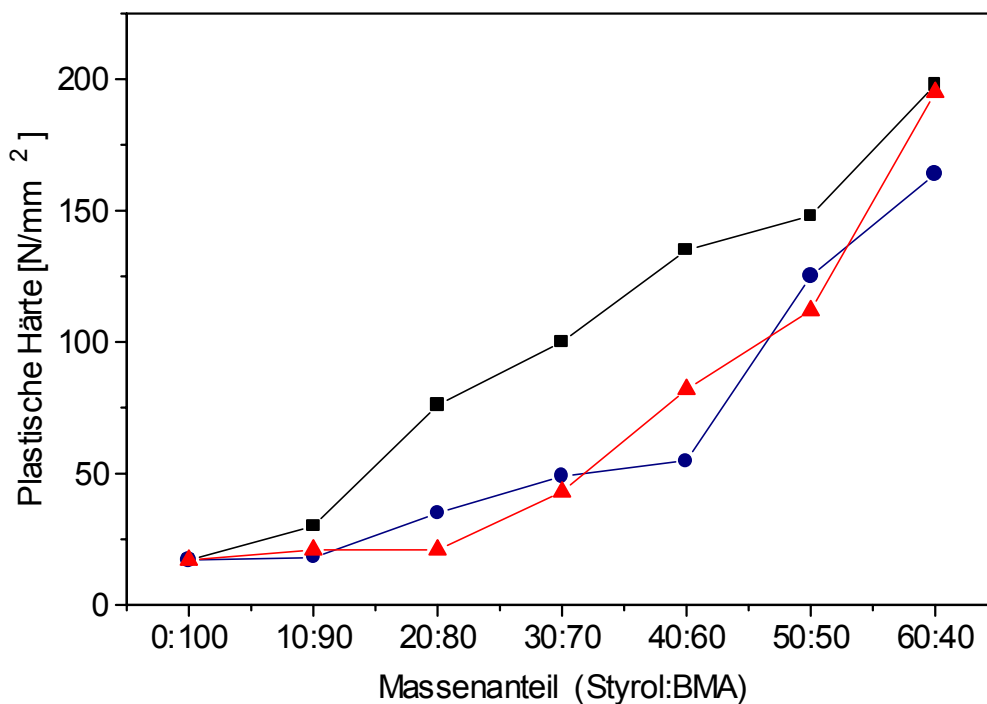


Abb. 3.39: Plastische Härte der Filme des Copolymers (—■—); der Hybridpartikel (—▲—) und der Latexmischung (—●—)

Die plastische Härte der Polymerfilme korreliert weitgehend mit der Universalhärte. Die plastische Härte hängt für alle Systeme von der Zusammensetzung ab. Für die Abweichungen zwischen der Universalhärte und der Pendelhärte sind auf die plastischen Anteile der Filme verantwortlich.

Die Messung mit dem Fischerscope bietet die Möglichkeit den elastischen Eindringmodul zu berechnen. Dafür wird an die maximale Prüfkraft der Entlastungskurve die Tangente angelegt und aus dem Anstieg der Modul berechnet. Da die Beanspruchung der Probe anders als für die klassische Bestimmung des Elastizitätsmodul ist, wird dieser Wert als Entlastungsmodul oder Elastischer Rückformungsmodul bezeichnet.

In Abbildung 3.40 ist der Rückformungsmodul in Abhängigkeit von der Zusammensetzung aufgetragen.

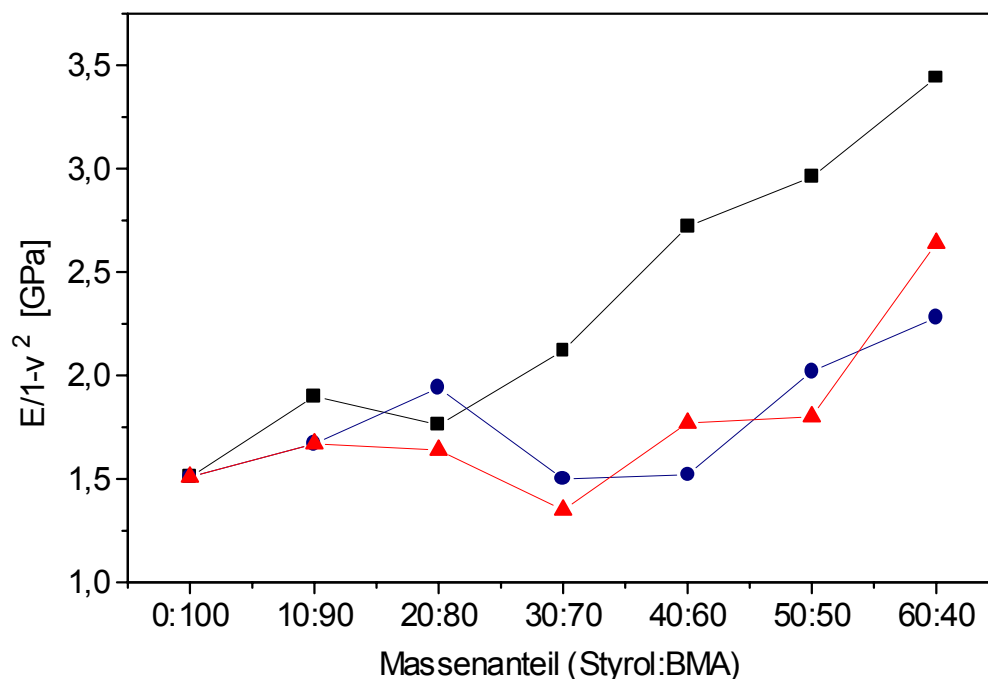


Abb. 3.40: Elastischer Rückverformungsmodul der Filme des Copolymers (—■—); der Hybridpartikel (—▲—) und der Latexmischung (—●—)

Der elastische Rückstellungsmodul steigt für die Copolymerproben wiederum linear mit wachsendem Styrolanteil an. Die zweistufig polymerisierten Proben und die Mischungen weisen innerhalb eines weiten Bereiches keine signifikante Abhängigkeit vom monomeren Massenanteil auf. Der Elastizitätsmodul dieser Filme ist im Bereich von 10:90 bis 50:50 nahezu konstant.

Die Messungen der plastischen Härte und des elastischen Rückverformungsmoduls liefern eine Erklärung der Abweichungen zwischen der Pendel- und Universalhärte. Beide Härten korrelieren miteinander nur für die Copolymerfilme. Die Pendel- und Universalhärte der zweistufig polymerisierten Filme und der Mischungsfilme korrelieren nicht. Als Ursache dafür kommen die verschiedenen plastischen und elastischen Anteile aufgrund der inhomogenen Struktur der Filme in Betracht. Die plastische Härte aller Systeme hängt von der Zusammen-

setzung der Copolymer- bzw. der dispersen Polymerphasen ab. Demgegenüber wird der Elastische Rückformungsmodul der dispersen Systeme nur wenig von den Polymerphasenanteilen beeinflusst. Die Pendelhärte korreliert mit dem elastischen Rückstellmodul. In die Universalhärte gehen demgegenüber, sowohl die elastischen als auch den plastischen Anteilen der Polymerproben ein.

Die signifikanten Unterschiede zwischen den einstufig synthetisierten Copolymer- und den zweistufig synthetisierten Kern-Mantel-Filmen bzw. den Mischungsfilmen der Latices dürfte für den Einsatz als Beschichtungsstoffe weitreichende Folgen haben. Insbesondere der Einfluß der Polymerphasen-Separation auf die Härte der Filme zeigt den Einfluß der Mikrostruktur auf das makroskopische Festkörperverhalten. Die mechanischen Eigenschaften der Filme können allein durch die physikalische Mischung verschiedener Dispersionen sehr variabel eingestellt werden. Die aufwendigere zweistufige Synthese von Partikeln mit einer phasenseparierten Morphologie weist keine wesentlichen Vorteile auf und kann für die untersuchten System durch die Mischung verschiedenartiger Dispersionen ersetzt werden.

4. Experimentelles

4.1. Allgemeine Synthese

4.1.1. Reaktoraufbau

Die Synthesen wurden in Doppelmantel- bzw. in Einfach-Planschliffkolben durchgeführt. Die Reaktionstemperatur wurde für die Doppelmantelkolben mit einem Regelthermostat; für die Einfachkolben mit einem geregelten Heizpizl eingestellt. Die Reaktionstemperatur ist mit einem Thermofühler (Pt 100) gemessen worden.

Die Reaktoren wurden von einem Deckel mit vier Kegelschliffen verschlossen. Die Schliffe dienten zur Aufnahme von Thermoelement, Rückflußkühler, Rührerführung und Tropf-trichter bzw. Pumpenanschluß. Als Rührer wurden Blattrührer aus Edelstahl verwendet.

Soweit nicht anders vermerkt wurde unter Schutzgas (Stickstoff) synthetisiert (Abb. 4.1).

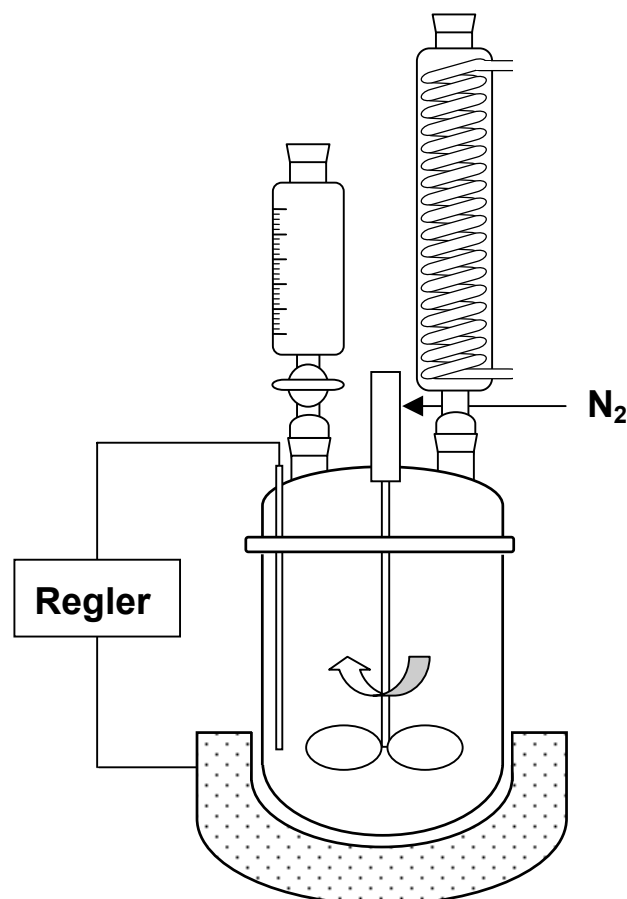


Abb. 4.1: Skizze der Syntheseapparatur

4.1.2. Synthesevorschriften

4.1.2.1. Synthese des PUR-Makromer-Emulgators

In einem Reaktor mit Rührer und Rückflußkühler werden 35.8 g Dimethylopropionsäure (0.266 mol) und 100 g Aceton vorgelegt und unter Rühren auf 58°C aufgeheizt. Anschließend werden 148.2 g Isophorondiisocyanat (0.667 mol) innerhalb von 10 min über einen Tropftrichter zugesetzt. Die Reaktion wird 3 Stunden weitergeführt bis die Säure vollständig gelöst ist. Über einen Tropftrichter wird eine Lösung von 276.0 g Polycaprolacton-diol (0.276 mol) ($M_n = 1000$ g/mol), 23.3 g 1-Dodecanol (0.125 mol), 16.3 g 2-Hydroxyethylmethacrylat (0.125 mol) und 0.2 g BHT-Stabilisator in 150 g Aceton gelöst, innerhalb von 30 min zugetropft. Nach 3 Stunden Reaktionszeit werden 0.2 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator zugesetzt und die Temperatur auf 65°C erhöht. Die Reaktion wird weitergeführt bis die NCO-Zahl (bezogen auf den Feststoffgehalt) unter 0.1 gefallen ist. Der Feststoffgehalt betrug 69%, der Carboxylgruppengehalt 0.536 mmol/g.

Vorschrift für den PUR- Emulgator ohne Doppelbindung

Die Synthese erfolgt analog zu Vorschrift des PUR-Makromers, wobei 2-Hydroxyethylmethacrylat durch 14.8 g Hydroxyethylbutylether (0.125 mol) ersetzt wird.

4.1.2.2. Dispergierung des PUR-Emulgators – Darstellung der PUR-Dispersion

In einem Reaktor werden 750 g der acetonischen Emulgatorlösung (Feststoffgehalt 0.69) vorgelegt und unter Rühren auf 58°C erhitzt. Anschließend werden 28.2 g 2,2'-Imino-diethanol (0.268 mol) in 100 ml Wasser gelöst hinzugegeben. Die Harz-Wasser-Lösung wird 10 min homogengerührt und unter Rühren innerhalb von 30 min 800 g Wasser zudosiert, wobei die Temperatur auf 50°C gehalten wird. Die Dispersion wird 1 Stunde gerührt und anschließend das Aceton unter Vakuum abdestilliert, wobei die Temperatur zur Entfernung von Acetonspuren schrittweise auf 80°C angehoben wird (Schaumbildung!).

Nach Bestimmung des Feststoffgehaltes wird die Dispersion mit Wasser auf einen Festkörper von 35% eingestellt.

4.1.2.3. Synthese der PUR-PS-Dispersionen

A. Batchpolymerisation PS 1b (Polyurethan:Styrol 1:1)

Im Doppelmantelreaktor werden 214.3 g der PUR-Emulgatordispersion und 175 ml Wasser vorgelegt und auf eine Reaktionstemperatur von 85 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur werden 75.0 g (0.720 mol) Styrol innerhalb von 10 min zugesetzt und 30 min weitergerührt.

Anschließend werden 25 ml einer 2%-igen Initiator-Lösung (VA 086) zugegeben. Die Polymerisation wird 2 Stunden bei einer Temperatur von 85°C weitergeführt. Der Feststoffgehalt beträgt 31.5 %.

Tab. 4.1: *Syntheseparameter der PUR-PS-Dispersionen (Batchpolymerisation)*

Latex	PUR/Styrol Massen- verhältnis	Masse PUR- Dispersio n [g]	Masse Styrol [g (mol)]	V _{Wasser} (Vorlage) [ml]	Wäßrige Initiatorlösung	
					Initiator* [g (mmol)]	Wasser [ml]
PS2b	1:2	142.9	100.0 (0.960)	222	0.69 (2.43)	25
PS3b	1:3	107.1	112.5 (1.080)	245	0.78 (2.71)	25
PS4b	1:4	85.7	120.0 (1.152)	259	0.83 (2.88)	25

*Initiatorkonzentration 0.25 Mol% bezogen auf Styrol

B. Polymerisation unter Monomerdosierung

(Synthese der PUR-Polystyrol-Latex – PS 1d PUR/Styrol-Verhältnis 1:1)

Im Doppelmantelreaktor werden 428.6 g der PUR-Dispersion und 270.0 g Wasser vorgelegt und auf eine Reaktionstemperatur von 85 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur werden 0.3 g Initiator zugegeben und 150.0 g (1.440 mol) Styrol mit einer Geschwindigkeit von 1.5 ml/min zudosiert. Parallel dazu werden 150 ml einer wäßrigen Initiatorlösung [0.7 g (2.42 mmol) VA 086] mit einer Geschwindigkeit von 1.5 ml/min zugetropft. Nach dem Initiatorzulauf wird die Reaktion weitere 2 h Stunden bei 85°C weitergeführt. Der Feststoffgehalt beträgt 31.2 %.

Weitere Dispersionen mit veränderten Emulgator/Monomer-Verhältnis wurden nach gleichem Verfahren mit den in Tabelle 4.2 angegebenen Parametern synthetisiert.

Tab. 4.2: *Syntheseparameter der PUR-PS-Hybriddispersionen*

Latex	PUR/Styrol Massen- verhältnis	Masse PUR- Dispersion [g]	Masse Styrol [g (mol)]	V _{Wasser} (Vorlage) [ml]	Initiator* [g]	Wäßrige Initiator- lösung (0.55 %ig) [ml]
PS2d	1:2	285.7	200.0 (1.920)	330	0.41 (1.42)	184
PS3d	1:3	214.3	225.0 (2.161)	375	0.46 (1.60)	186
PS4d	1:4	171.4	240.0 (2.305)	377	0.50 (1.73)	212
PS5d	1:5	142.9	250.0 (2.401)	388	0.52 (1.80)	219

PS9d	1:9	85.7	270.0 (2.593)	399	0.56 (1.94)	245
PS15d	1:15	53.6	281.2 (2.700)	408	0.58 (2.01)	257
PS20d	1:20	40.8	285.7 (2.743)	413	0.59 (2.05)	260

* Initiatorkonzentration 0.075 Mol% bezogen auf Styrol

4.1.2.4. *Synthese der Kern-Mantel-Dispersion*

Die Kernlatices sind analog der Synthesevorschrift unter Monomerdosierung Variante B synthetisiert worden.

Polymerisation der PBMA-Schale

PUR:PS:PBMA 1:1:9

Im Doppelmantelreaktor werden 100 g des PUR/PS-Kernlatex 1:1 vorgelegt und auf eine Reaktionstemperatur von 85°C aufgeheizt. Anschließend werden 135 g BMA und 315 g einer 0.1%-igen wäßrige Initiatorlösung mit einer Geschwindigkeit von 0.7 ml/min zudosiert.

Nach der Zugabe wird noch weitere 4 h bei 85°C weiterpolymerisiert. Die Syntheseparameter sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Tab 4.3: *Parameter für die Synthese des PBMA-Mantel*

Kern-Mantel-Latex (Styrol/BMA)	Kernlatex		BMA-Masse [g]	Wäßrige Initiatorlösung		Dosierung	
		Masse [g]		V _{Wasser} [ml]	Initiator [g]	Monomer [ml/min]	Initiatorlösung [ml/min]
CS 10:90	Core 1	100	135	315	0.93	0.7	2
CS 20:80	Core 2	150	120	280	0.83	0.7	1.5
CS 30:70	Core 3	200	105	245	0.72	0.6	1.5
CS 40:60	Core 4	250	90	210	0.62	0.5	1.0
CS 50:50	Core 5	300	75	175	0.52	0.5	1.0
CS 60:40	Core 6	350	60	140	0.42	0.3	1.0
CS 70:40	Core 7	400	45	105	0.31	0.3	0.7
CS 80:20	Core 8	450	30	70	0.21	0.3	0.7
CS 90:10	Core 9	500	15	35	0.10	0.3	0.7

4.2. Allgemeine Analytik

Bestimmung des Carboxylgruppengehaltes

Die Probe (2-3 g) werden in 100 ml eines Xylol-Ethanol-Gemisches (Volumenverhältnis 3:1) gelöst. Anschließend wird gegen 0.1 N ethanolischer KOH-Lösung mit Indikator (Phenolphthalein) bzw. potentiografisch titriert.

Bestimmung des Amingehaltes

Die Probe (2-3 g) wird in 100 ml 1-Methoxy-2-propanol gelöst. Die Titration erfolgt potentiografisch gegen eine 0.1 N Perchlorsäure-in-Eisessig-Lösung.

Bestimmung des Isocyanatgehaltes (nach DIN 53 185)

Die Probe (die Einwaage ist vom NCO-Gehalt abhängig ca. 2-3 g) wird in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 20 ml einer 0.5 N Dibutylamin in Chlorbenzol-Lösung versetzt und 10 min stengelassen. Anschließend wird mit 100 ml Ethanol versetzt und potentiografisch gegen 0.5 N Salzsäure zurücktitriert.

Gravimetrische Festkörper- und Umsatzbestimmung (nach DIN EN 971-1)

Für die Analyse werden 1-2 g der Dispersionsprobe auf einem Lackdosendeckel (d = 75 mm) an einer Analysenwaage eingewogen und 30 min in einem Umluft-Trockenschrank bei 150°C getrocknet. Anschließend wird die Trockenmasse des Polymers bestimmt.

Der Feststoffgehalt berechnet sich aus Gl. 4.1.

$$FK = \frac{m_{Probe,0} - m_{Probe,tr}}{m_{Probe,0}} \quad (Gl.4.1)$$

Der Monomerumsatz ist nach Gl 4.2 berechenbar (dabei wird berücksichtigt, daß die Polymertrockenmasse auch den Massenanteil w_{PU} an Emulgator enthält).

$$X = \frac{m_{Probe,tr} - m_{Probe,0} w_{PU}}{m_{Probe,0} w_{Monomer}} \quad (Gl.4.2)$$

Messung der Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannungen der Emulgatorlösungen wurden in einer Verdünnungsreihe nach der Plattenmethode mit einem Krüss Digital Tensiometer K 131 bei 20°C bestimmt. Aus jeweils 10 Messungen wurde der Mittelwert gebildet.

4.3. Spezielle Charakterisierungsmethoden

4.3.1. *Partikelgrößenbestimmung*

Streumethoden

Die Bestimmung der Partikelgröße der Dispersionen erfolgte mit einem Photonen-Korrelations-Spektrometer vom Typ Zetasizer 3000 der Fa. Malvern.

Ferner wurden für die Partikelgrößenbestimmung die dynamische Lichtstreuung mit einem Meßgerät DLS 700 der Fa. Otsuka eingesetzt.

Elektronenmikroskopie

Probenpräparation

REM - Ein Tropfen der jeweiligen Dispersion wird mit 10 ml Wasser verdünnt. In diese stark verdünnte Dispersion wird ein poliertes und angeätztes Aluminiumplättchen getaucht und anschließend bei Raumtemperatur getrocknet. Durch die Verwendung des leitenden Untergrundes ist ein Mikroskopieren ohne vorheriges Sputtern der Proben möglich.

Experimentelles

Die Rasteraufnahmen wurden mit einem Mikroskop Zeiss EM 902 durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug 1-3 keV.

4.3.2. *Bestimmung der molekularen Massen*

Dampfdruckosmose

Die Bestimmung der zahlenmittleren Molmasse wurde durch Dampfdruckosmose [230] mit einem Osmometer der Fa. Knauer durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei 60°C in Toluol. Für die Kalibrierung wurde Benzil (Diphenylethandion) als Standard verwendet.

Gel-Permeations-Chromatografie (GPC)

Für die GPC kam ein Waters 510 der Fa. Waters zum Einsatz. Die Proben wurden gegen Polystyrol-Standards in Tetrahydrofuran gemessen.

Statische Lichtstreuung (Bestimmung der massenmittleren Molmasse)

Die Polyurethan-Polystyrol-Dispersionen wurden mit verdünnter HCl gebrochen, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Das Polymer wurde in einer Soxhlet-Apparatur 12 h mit Methanol zur Abtrennung des Polyurethan-Emulgators extrahiert und anschließend bei

einer Temperatur von 50°C fünf Stunden getrocknet. Die quantitative Extraktion des Polyurethans wurde mittels GP-Chromatographie überprüft. Das Polystyrol wird unter diesen Extraktionsbedingungen vollständig abgetrennt.

Die Lichtstreuung wurde mit einem Sofica SLS 2 in Toluol als Lösungsmittel durchgeführt.

4.3.3. Untersuchung der Partikelmorphologie

4.3.3.1. Bestimmung der Mindestfilmbildungstemperatur (MFT)

Die MFT wurde mit einem Gradientenofen der Fa. Byk Gardner bestimmt. Dafür wurden die Dispersionen unter Vakuum bis zum Auftreten einer Fließgrenze konzentriert und mit destilliertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 0.4 eingestellt. Anschließend sind die Dispersionen in einer Schichtdicke von 200 µm auf Prüfbleche gerakelt und 20 min im Gradientenofen verfilmt worden. Als MFT wurde das Temperatursegment detektiert, ab dem die Dispersionen homogen und rißfrei verfilmt waren.

4.3.3.2. NMR-Festkörper-Spektroskopie

Probenvorbereitung

Die Latexprouben sind zur Entfernung des Wassers im Vakuum mit flüssigem Stickstoff gefriergetrocknet worden. Das erhaltene Polymerpulver wurde in 7mm-Rotoren aus Zirkoniumoxid eingepreßt.

Experimentelles

Die Festkörper-NMR-Untersuchungen wurden mit einem Spektrometer MSL-300 der Fa. Bruker durchgeführt. Als Probenkopf diente ein standardmäßiger Doppelresonanz-MAS-Kopf (MAS - **M**agic **A**ngle **S**pinning) [231].

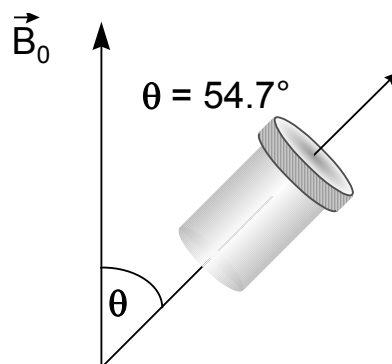


Abb. 4.2: Probenrotation am magischen Winkel

Die Probenrotation mit einem Winkel von 54.7° relativ zum Magnetfeld ermöglicht die Manipulation des Ortsanteils der dipolaren Wechselwirkung. Außer der dipolaren Wechsel-

wirkung wird auch der Ortsterm der chemischen Verschiebung zu Null gemittelt. Der zeitabhängige Anteil des chemischen Verschiebungstensor tritt periodisch in der Rotationsfrequenz auf. Dadurch werden Seitenbanden bei Vielfachen der Frequenz erzeugt. Die Vergrößerung der Rotationsfrequenz über die homogene Linienbreite der Probe hinaus unterdrückt die Detektion der Seitenbanden. Die Proben werden deshalb mit einer Frequenz von 3000 Hz rotiert. Die Messungen sind bei einer Temperatur von 312 K durchgeführt worden. Die ^1H -Pulsängen lagen für die 90° -Pulse bei 3.7-4 μs .

4.3.3.3. Kraftfeld-Mikroskopie

(Atomic-Force-Mikroskopie - AFM)

Probenvorbereitung

Die Polymerdispersionen wurden unverdünnt auf einen Glimmerträger aufgetropft und bei Raumtemperatur getrocknet.

Experimentelles

Die Messungen wurden mit einem Bioscop 3 der Fa. Digital Instruments aufgenommen.

Die Aufnahmen entstanden im Force-Tapping-Mode.

4.3.4. Gaschromatographische Bestimmung des Monomergehaltes

Die Dispersionsprobe wird im Verhältnis 1:5 mit Tetrahydrofuran versetzt. Die Messung erfolgt nach der Methode des inneren Standards. Als Standard wurde Isopropylglykol verwendet. Von der vorbereiteten Probe wurden 0.2 μl über ein Kaltaufgabesystem über einen Injektor mit Inlet aufgegeben. Das Inlet ist mit silanilisierter Glaswolle gefüllt und dient zur Abscheidung des Polymers.

Der Injektor wird von 30°C mit 10 K/min auf 120°C aufgeheizt und 5 min bei dieser Temperatur gehalten. Danach wird die Temperatur mit 10 K/min auf 260°C erhöht.

Die Säule wird mit einem Temperaturprogramm von 50°C mit 4 K/min auf 85°C – 7 K/min auf 210°C – 10K/min auf 280°C geheizt. Die notwendige Grundlinientrennung verläuft mit diesem Programm vollständig.

Zur Detektion wurde ein Flammenionisationsdetektor verwendet.

Geräte:

Automatisches Kaltaufgabesystem : Fa.Gerstel

Gaschromatograph: HP 58/90 Fa. Hewlett Packard, Säule: HP 50

4.3.5. Kinetische Untersuchungen

4.3.5.1. Isoperiboles Reaktionskalorimeter

Aufbau und Prinzip

Das in Abb. 4.3 dargestellte isoperibole Kalorimeter [232] arbeitet als passives Wärmeflußkalorimeter bei konstanter Umgebungstemperatur. Die Meßwerterfassung erfolgt on-line und liefert die Reaktionswärme während der Polymerisation.

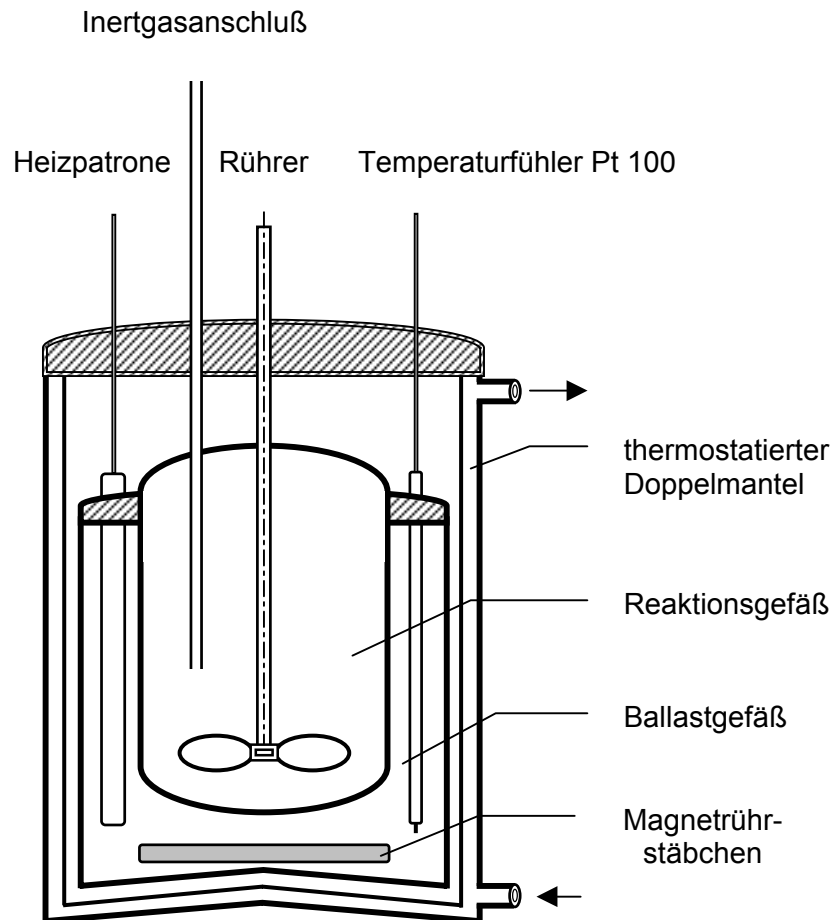


Abb. 4.3: Schematische Darstellung des isoperibolen Reaktionskalorimeters [232]

Das Kalorimeter besitzt ein Reaktionsvolumen von 800 ml, einen Schrägblattrührer aus Teflon sowie einen Inertgasanschluß.

Der Wärmestrom wird durch die Differenz der Wärmebilanzen für das Ballast- und Reaktionsgefäß erfaßt. Die Bilanzierung erfolgt für den Reaktor und das Ballastgefäß.

Die zusätzliche Bilanzierung des Ballastgefäßes ermöglicht eine vom Wärmedurchgangskoeffizienten des Reaktors unabhängige Auswertung. Dadurch wird die kalorimetrische Messung von Veränderungen der Stoffdaten der Reaktanden während der Reaktion oder der Wärmeaustauschfläche nicht beeinflusst. Das isoperibole Kalorimeter ist insbesondere für Polymerisationsreaktionen geeignet, die meist eine Änderung der Viskosität der Reaktionsmasse aufweisen und zur Bildung von Polymerbelägen neigen.

Aus der Wärmestromkurve kann die Umsatz-Zeit-Kurve berechnet werden. Dafür wird der Endumsatz X_{Ende} bestimmt (gravimetrisch oder gaschromatographisch) und der thermische Umsatz X berechnet. Der thermische Umsatz X ergibt sich vereinfacht mit Gl. 4.3 aus der integralen Wärmemenge Q_R und der Gesamtwärmemenge der Reaktion $Q_{R,Ende}$.

$$X = \frac{\int_0^t \dot{Q}_{chem} dt}{(-\Delta H_R) n_{M,0}} \cdot X_{end} \quad (4.3)$$

Nach Vorlage der wäßrigen PUR-Emulgatorphase, Wasser und Monomer im Kalorimeter wird über den Inertgasanschluß Stickstoff über die Reaktionsmasse geleitet. Bis zum Start der Reaktion werden die Reaktanden 1-2 h unter Schutzgas mit einer Geschwindigkeit von 350 min^{-1} gerührt. Während dieser Zeit erreicht das Kalorimeter sein Temperaturgleichgewicht und wird gleichzeitig kalibriert. Die Polymerisation wird durch Einspritzen einer wäßrigen Initiatorlösung gestartet. Die Wärmestromdaten werden kontinuierlich online erfaßt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Umsatz gravimetrisch erfaßt.

4.3.5.2. Dilatometrie

Die Versuche wurden mit einem speziell angefertigten Doppelmanteldilatometer mit ummantelter Kapillare durchgeführt (Abb. 4.4). Das Dilatometer hat ein Gesamtvolumen von 100 ml und verfügt über einen Inertgasanschluß. Die Kapillare ist über ein Volumen von 2 ml mit einer Ablesegenauigkeit von 0.05 ml skaliert. Der Reaktorraum enthält für die Durchmischung der Phasen ein Magnetrührstäbchen. Nach Beendigung der Reaktion wird der Endumsatz gravimetrisch bestimmt.

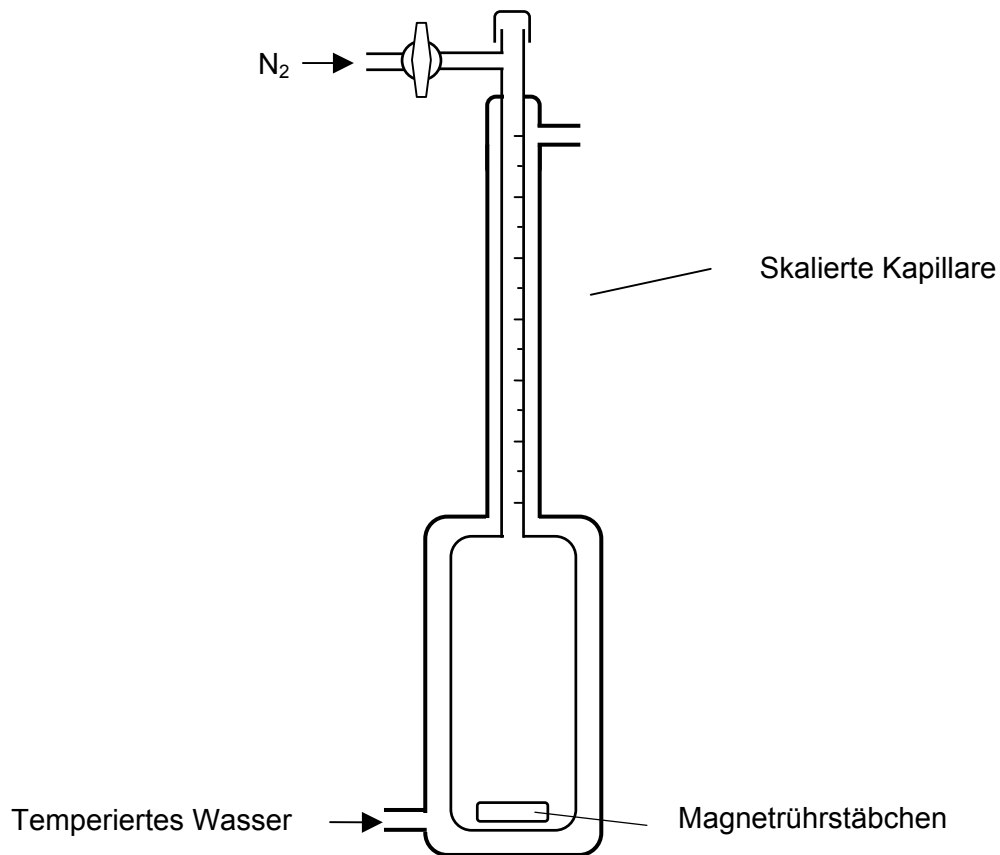


Abb. 4.4: *Doppelmantel-Dilatometer*

Der momentane Polymerisationsumsatz X_t wird nach Gleichung 4.4 ermittelt.

$$X_t = \frac{V_0 - V_t}{(V_0 - V_{end})X_{end}} \quad (\text{Gl. 4.4})$$

Der Endumsatz X_{end} der Polymerisation wird gravimetrisch erfaßt.

4.3.6. Bestimmung der Oberflächenladung

Die effektive Oberflächenladung der Dispersionspartikel ist mit einem Partikel-Ladungs-Detektor (PCD) [233] gemessen worden (Abb. 4.5).

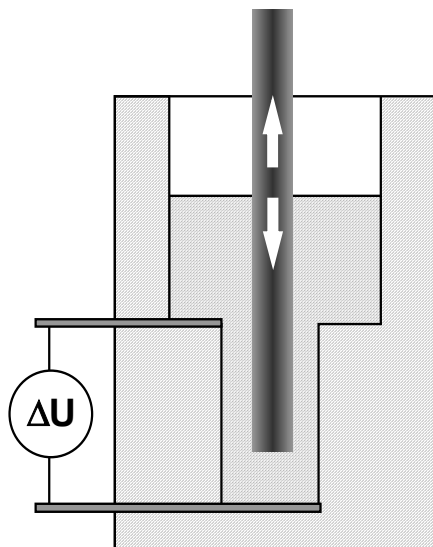


Abb. 4.5: Schematische Darstellung des Partikel-Ladungs-Detektor

Die Wandung der Probenzelle (Abb. 4.5) besteht aus Polytetrafluorethylen (Teflon). Durch die chemische Passivität werden selektiv nur die Kolloidpartikel adsorbiert. Die Dispersionsprobe wird in einer Probenzelle einem periodischen Strömungsfeld unterworfen, wodurch die diffuse Ladungswolke der Partikel abgesichert wird. Zwischen den an der Wandung der Probenzelle adsorbierten Polymerpartikeln und den beweglichen Ladungen wird eine Potentialdifferenz erzeugt und über die Elektroden detektiert. Niedermolekulare Ladungsträger werden in ihrer Beweglichkeit nicht beeinflusst und liefern keinen Beitrag zum Strömungspotential.

Die Ladungsbestimmung erfolgt durch Titration mit einem Polyelektrolyt. Als Polyelektrolyte werden 0.001 molare Lösungen von wasserlöslichen Polymeren mit anionischen (Polyethylensulfonsäure-Natriumsalz) oder kationischen Gruppen (Polydiallyldimethylammoniumchlorid) eingesetzt. Die Titration erfolgt durch Zugabe des gegensinnig geladenen Polyelektrolyten bis zur vollständigen Kompensation der Ladung. Der Umschlagpunkt entspricht dem Nullpunkt der Potentialdifferenz. Der Polyelektrolyt-Verbrauch ist der Oberflächenladung äquivalent.

Die Messung der Oberflächenladung erfolgte mit einem Partikel-Ladungs-Detektor „PCD02“ der Fa. Müttek.

4.3.7. Messung der Filmhärte

Die Polymerdispersionen werden bis zum Einsetzen der Fließgrenze mit einem Rotationsverdampfer unter erniedrigtem Druck aufkonzentriert und mit destilliertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 0.4 eingestellt. Für die Präparation der Filme werden die Dispersionen auf Glasplatten aufgerakelt und bei 80°C verfilmt. Die Schichtdicken der Filme betragen 90-110 µm.

Für die Bestimmung der Pendelhärte nach König wurde ein Pendeldämpfungsprüfer der Fa. Byk Gardner verwendet.

Die Mikroeindringhärte-Messung ist mit einem Fischerscope H100 der Fa. Fisher durchgeführt worden.

Für die Messung der Härte mit dem Fisherscope wird ein Eindringkörper mit einer Prüfkraft N in die Probenoberfläche gedrückt. Die dabei erzeugte Fläche wird aus der gemessenen Eindringtiefe und der bekannten Geometrie des Eindringkörpers unter wirkender Prüfkraft bestimmt. Die mit dem Fisherscope unter Verwendung der Vickerspyramide (Diamantspitze mit einem Öffnungswinkel von 136° und quadratischer Grundfläche) nach Gleichung 4.5 ermittelte Größe wird als Universalhärte HU bezeichnet.

$$HU = \frac{F \cdot 2 \cdot \cos(22^\circ)}{d^2} \quad (4.5)$$

4.3.8. Thermische Analyse

4.3.8.1 Differential-Scanning-Calorimetrie (DSC)

Die Dispersionen wurden bei 50°C im Umluftofen 5 h getrocknet und im Exsikkator aufbewahrt.

Die Proben sind mit einem DSC 30 der Fa. Mettler bzw. mit einem DSC 7 der Fa. Perkin Elmer vermessen worden. Die Messungen wurden mit 10-30 mg Probe und einer Aufheizrate von 10 K/min durchgeführt.

4.3.8.2 Differential-Thermomechanische-Analyse (DTMA)

Die aufkonzentrierten Polymerdispersionen werden mit einem Rakel auf Polypropylenplatten aufgebracht und bei 80°C verfilmt. Die von der Unterlage abgelösten, freien Filme werden nach Bestimmung der Schichtdicke vermessen.

Für die DMTA-Messung kam ein DMA 7 der Fa. Perkin Elmer zum Einsatz.

4.3.8. Fluß-Feldfluß-Fraktionierung

Eine neuere Meßmethode zur Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen ist die Fluß-Feldfluß-Fraktionierung (FFF). Die FFF ist als Methode für die Trennung von wasserlöslichen Makromolekülen und Partikeln sehr unterschiedlicher Natur, wie z.B. Silica-Solen oder Proteinen [234], geeignet.

Die Fluß-Feldfluß-Fraktionierung vermag Partikel im Dimensionsbereich von 1 nm bis oberhalb von 50 μm zu trennen und zu charakterisieren. Die Partikel werden bezüglich ihres Diffusionskoeffizienten fraktioniert. Für unsolvatisierte kugelförmige Partikel ist dieser dem Durchmesser direkt proportional. Die Fraktionierung der Probenpartikel erfolgt durch Auftrennung in einem Strömungsprofil, innerhalb eines bandartigen Kanals. Dafür wird der laminare Channel-Flow durch ein orthogonales Kraftfeld dem Cross-Flow überlagert. In Abbildung 4.6 ist die Wirkungsweise schematisch dargestellt.

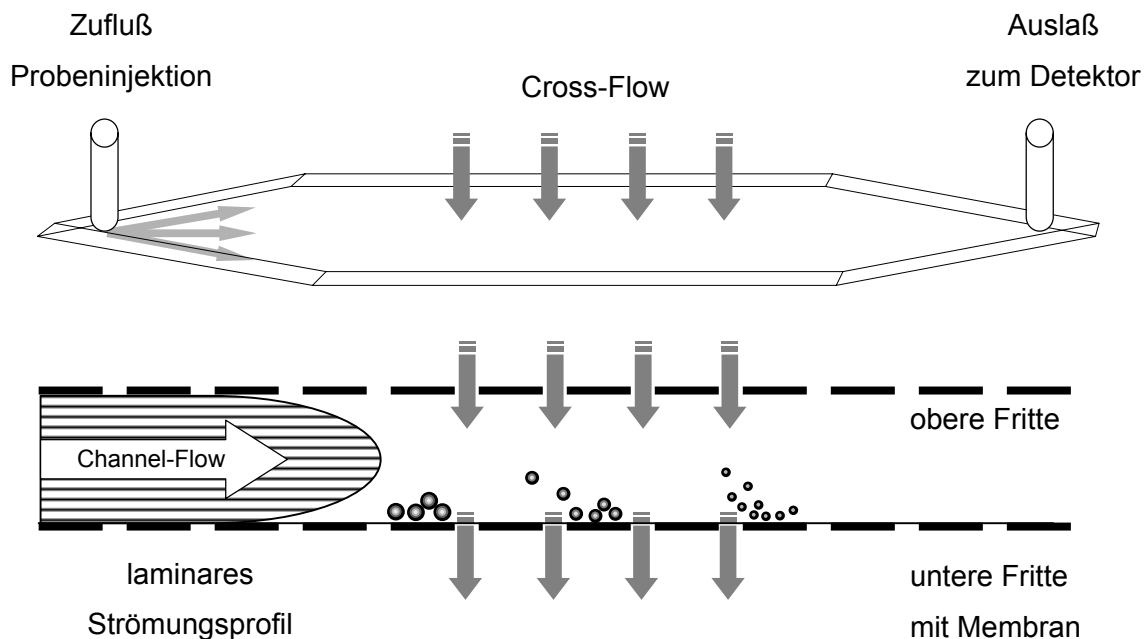


Abb. 4.6: Schematische Darstellung der Funktionsweise der Fluß-Feldfluß-Fraktionierung

Die FFF ist eine der Flüssigkeits-Chromatographie verwandte Meßmethode. Die Probe wird durch einen Flüssigkeitsstrom durch den Kanal transportiert und dabei aufgetrennt. Die stationäre Phase entfällt, die Trennung erfolgt durch ein Strömungsfeld. Größere Partikel werden entsprechend dem Stoke-Gesetz schneller in Richtung der Akkumulationswand gedrückt und dementsprechend langsamer eluiert. Der Vorteil der FFF besteht in der einfachen Optimierung der Trennbedingungen durch Variation der Kreuz-Flußraten.

Unter idealen Bedingungen wird die Elutionszeit t_E eines Partikels mit dem Diffusionskoeffizienten D durch Gleichung 4.6 beschrieben [235].

$$t_E = \frac{w^2}{6D} \cdot \frac{V_x}{V_c} \quad (4.6)$$

Die Elutionszeit ist bei gegebener Kanalhöhe w direkt proportional dem Verhältnis des Cross- (V_x) zum Channel-Flow (V_c). Damit stellt die FFF im Gegensatz zu herkömmlichen chromatografischen Verfahren eine Absolutmethode zur Messung der Partikeldurchmesser dar.

Experimentelles

Gerät: Firma Wyatt mit Trennkanal FF-Fraction Modell 1000.

Pumpen: Channel-Flow Knauer WellChrom K 500; Cross-Flow Pharmacia Biotech P 500.

Detektor: UV-Spektrophotometer K-2500.

Als Eluent ist Wasser mit einem Zusatz von 500 ppm Natriumdodecylsulfonat und 100 ppm Natriumazid eingesetzt worden. Die Latexprouben wurden vor der Messung mit dem Eluent stark verdünnt, so daß nur eine leicht Trübung auftritt (ca. ein Latextropfen auf 50 ml).

Es wurde mit einem dynamischen Strömungsgradienten gearbeitet. Die Detektion erfolgte mittels eines UV-Detektors.

Die Berechnung der Momente der Verteilung der Partikeldurchmesser ist unter Verwendung der Formeln (4.7-4.12) durchgeführt worden.

Das Durchmesser-Zahlenmittel der Partikelgrößenverteilung d_n ist durch:

$$d_n = \sum_k x_{P,k} d_k \quad (4.7)$$

definiert, wobei d_k für die Durchmesserklasse und $x_{P,k}$ für den Molanteil des Polymer der k-ten Partikelgrößenklasse steht.

Das Durchmesser-Volumenmittel der Partikelgrößenverteilung \bar{d}_{LT} ergibt sich zu:

$$\bar{d}_{LT} = \sqrt[3]{\sum_k x_{P,k} d_k^3} \quad (4.8)$$

Das Durchmesser-Massenmittel mit dem Massenanteil der k-ten Klasse $y_{P,k}$ folgt zu:

$$d_w = \sum_k y_{P,k} d_k \quad (4.9)$$

Der Massenanteil $y_{P,k}$ wird durch Gleichung 4.10 ausgedrückt,

$$y_{P,k} = \frac{m_{P,k}}{\sum_k m_{P,k}} = \frac{n_k M_{P,k}}{\sum_k n_k M_{P,k}} \quad (4.10)$$

wobei die Molmasse der k-ten Klasse $M_{P,k}$ durch Gleichung 4.11 ersetzt werden kann.

$$M_{P,k} = \frac{\pi d_k^3 \rho N_A}{6} \quad (4.11)$$

In Gleichung 4.10 eingesetzt und umgeformt folgt das Massen-Zahlenmittel der Partikelgrößenverteilung d_w aus Gleichung 4.12.

$$d_w = \frac{\sum_k x_{P,k} d_k^4}{\sum_k x_{P,k} d_k^3} \quad (4.12)$$

Die Mittelwerte der Verteilungen der Partikeldurchmesser sind mit diesen Gleichungen aus den Datensätzen berechnet worden.

5. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Synthese und Charakterisierung von amphiphilen, segmentierten Polyurethanmakromeren als Emulgatoren für die Polymerisation hydrophober Monomere in heterogener Phase. Der Polyurethan-Emulgator ist dadurch gekennzeichnet, daß er mit polymerisierbaren Doppelbindungen funktionalisiert ist, wodurch eine kovalente Anbindung an die Polymerphase möglich wird. Weiterhin wird der Polymerisationsprozeß untersucht und die synthetisierten Latexpartikel charakterisiert.

Der PUR-Emulgator weist eine amphiphil segmentierte Struktur auf und wird durch Polyaddition von mono- und dihydroxyterminierten funktionellen Bausteinen mit Isophorondiisocyanat synthetisiert. Als hydrophobe Segmente werden lineare Polycaprolactonblöcke eingesetzt, die zugleich als Weichsegmente fungieren. Durch Addition von 2,2'-Bis-(hydroxymethyl)propionsäure werden hydrophile Zentren am Rückgrat des Emulgators erzeugt. Weiterhin wird durch Terminierung des Emulgators mit einem längerkettigen aliphatischen Rest die hydrophobe Wechselwirkung mit der Polymerphase verstärkt. Die Funktionalisierung mit Hydroxyethylmethacrylat hat die Copolymerisation mit der Monomerphase zur Verankerung des Emulgators auf der Partikeloberfläche zum Ziel.

Bedingt durch die amphiphile Struktur ist der Emulgator in Wasser dispergierbar. Die Größe der Molekülassoziate wird vom Gehalt der hydrophilen Gruppen entscheidend beeinflusst. Der Polyurethan-Emulgator weist grenzflächenaktive Eigenschaften auf. Die Oberflächenspannung in wäßriger Phase sinkt mit steigender Konzentration. Ein für das Auftreten einer kritischen Micellbildungskonzentration (CMC) typischer Phasenübergang wird nicht beobachtet. Trotzdem sind über den gesamten Konzentrationsbereich diskrete Partikel nachweisbar. Die Organisation des Polyurethan-Amphiphils in wäßriger Phase kann im Gegensatz zum Verhalten niedermolekularer Tenside als irreversibler Prozeß betrachtet werden. Das Auftreten von molekular dispers gelösten Emulgatormolekülen ist aufgrund der höheren molekularen Masse und der ausgeprägten hydrophoben Wechselwirkungen vernachlässigbar.

Die Polyurethan-Assoziate weisen eine inhomogene Morphologie auf bei der sich ca. dreiviertel aller Carboxylatgruppen an der Oberfläche bzw. in einer Randschicht befinden.

Die Polyurethan-Partikel werden durch hydrophobe Monomere, wie Styrol unter Bildung einer stabilen Emulsion gequollenen. Diese Emulsionen sind unter Verwendung von Initiatoren radikalisch polymerisierbar. Der Polyurethan-Emulgator copolymerisiert dabei mit

dem Monomer. Unter Monomerdosierung sind stabile Latices mit einem Anteil des Emulgators unter 5 Massen-% bezogen auf Monomer synthetisierbar. Die Partikeldurchmesser sind vom Monomer-Emulgator-Verhältnis abhängig. Die synthetisierten Latexpartikel haben einen Durchmesser < 100 nm und weisen eine polydisperse Verteilung auf.

Im Zuge der Polymerisation findet eine Phasenseparation zwischen der Polyurethan- und Polymerphase (am Beispiel von Polystyrol) statt. Die Partikelmorphologie entspricht einer Kern-Mantel-Struktur. Für die Charakterisierung der Morphologie ist eine Festkörper-NMR-Methodik eingesetzt worden. Spindiffusionsexperimente konnten Informationen über die Qualität der Phasenseparation und über die Anordnung der Phasen liefern. Die experimentellen Werte zeigen, daß keine ideale Separation zwischen der Emulgator- und Polystyrolphase existiert. Es wird eine Zwischenschicht aus beiden polymeren Phasen detektiert, die zusätzlich einen Konzentrationsgradienten aufweist. Die Dicke der Zwischenschicht kann mit 3 nm abgeschätzt werden.

Der Polymerisationsmechanismus ist mit dilatometrischen- und kalorimetrischen Methoden untersucht worden. Die synthetisierten Latices sind mittels Photonen-Korrelations-Spektroskopie und Fluß-Feldfluß-Fraktionierung charakterisiert worden. Die Polymerisation findet in monomergequollenen Emulgatorpartikeln statt. Eine der Emulsionspolymerisation vergleichbare Teilchenbildungsphase wird nicht beobachtet. Die Anzahl der synthetisierten Latexpartikel liegt in der Größenordnung der zu Beginn der Polymerisation vorhandenen monomergequollenen Emulgatorpartikel. Die Konzentration des Initiators zeigt einen geringen Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und die Anzahl der Latexpartikel. Durch die Technik der stufenweise Polymerisation kann nachgewiesen werden, daß die Anzahl der Latexpartikel während der Polymerisation konstant bleibt. Eine Partikelneubildung findet im Falle des Vorlegens von Saatpartikel nicht statt. Die volumenmittleren Partikeldurchmesser wachsen ideal als kubische Wurzel des eingesetzten Monomer-Polymerlatex-Phasenverhältnisses an.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bis zum Einsetzen des Geleffektes konstant. Trotz der geringen Partikelgröße kann ein Ansteigen der mittleren Radikalanzahl pro Latexteilchen nachgewiesen werden. Die mittlere Radikalanzahlen sind direkt aus den gemessenen Wärmestromkurven kalkulierbar. Eine direkte Folge der kinetischen Verhältnisse ist die hohe molekulare Masse der polymerisierten Phase mit $>10^6$ g/mol.

Die untersuchte Polymerisation mit dem Polyurethanamphiphil als Emulgator ist in einigen wesentlichen Merkmalen mit der Emulsionspolymerisation vergleichbar: Als Gemeinsamkeiten können die sehr kleinen Partikeldurchmesser, die hohen Polymerisationsgrade, die niedrige mittlere Radikalanzahl pro Latexpartikel sowie die hohe Polymerisations-

geschwindigkeit angeführt werden. Wesentliche Unterschiede bestehen im Mechanismus der Partikelbildung. Als Ursache können die Unterschiede im kolloidchemischen Verhalten des polymeren Emulgators gegenüber niedermolekularen Tensiden angeführt werden. Insbesondere die irreversible Assoziation in wäßriger Phase ohne den Übergang von der molekulardispers gelösten zur micellaren Phase unterscheidet den Emulgator wesentlich vom Verhalten klassischer Tenside.

Die Morphologie von verfilmten Latexpartikeln ist durch kraftfeldmikroskopische Aufnahmen charakterisiert worden. Als Meßmethode ist der Force-Mode verwendet worden, der neben der topographischen Aufnahme eine Auflösung bezüglich der Härte der Filmoberfläche ermöglicht. Für die Aufnahmen sind zwei Filme mit unterschiedlichem Emulgator-Polystyrol-Phasenverhältnis (1:1 und 1:3) ausgewählt worden. Beide Latices sind bei Raumtemperatur verfilmbar und ergeben Filme mit einer geringen Oberflächenrauigkeit. Die Rauigkeit korreliert mit dem Polyurethananteil und nimmt mit steigender Konzentration ab. Das Polyurethan-Amphiphil ist neben seiner Wirkung als Emulgator zusätzlich Träger der filmbildenden Eigenschaften. Die Aufnahmen bestätigen die Phasenseparation zwischen der Emulgator- und der Polystyrolphase. Die Polystyrolkerne sind von einer Polyurethanmatrix eingeschlossen. Die Kern-Mantel-Struktur ist auch nach der Verfilmung nachweisbar.

Durch den Einsatz der Saattechnik wird im Falle des Polyurethan-Emulgators die Neubildung von Latexpartikeln während der Polymerisation verhindert. Dieses Verhalten kann für die Synthese mehrphasiger Polymerpartikel durch die aufeinanderfolgende Dosierung verschiedener Monomere benutzt werden.

Unter Verwendung des Polyurethan-Emulgators sind Polystyrol-Latices synthetisiert worden, die als Saatpartikel in einer zweiten Stufe mit Butylmethacrylat als Schale polymerisiert wurden.

Als Vergleichssysteme wurden Poly-(styrol-co-butylmethacrylat)-Latices sowie die physikalische Mischung beider Homopolymerlatices eingesetzt. Die Latices sind durch Messung der Mindestfilmbildungstemperaturen, der Glastemperaturen und der dynamisch-mechanischen Eigenschaften verglichen worden.

Die zweistufig synthetisierten Latices zeigen gegenüber den Copolymerlatices eine wesentlich geringere Abhängigkeit der Filmbildungstemperatur von der Zusammensetzung der Polymerphasen. Dieses Verhalten weist auf die Ausbildung einer PBMA-reichen Schale um den Polystyrolkern hin. Für die Poly-(St/BMA)-Copolymerlatices korreliert die MFT mit der Glas temperatur der Copolymerphase. Die Mischungen weisen ein den Kern-Schale-Partikeln vergleichbares Verhalten auf. Die zweistufig synthetisierten Latexpartikel zeigen außerdem zwei getrennte Glasübergänge, was die Separation der nacheinander

polymerisierten Phasen beweist. Die gemessenen Glastemperaturen entsprechen den reinen Homopolymeren. Die Copolymerlatices zeigen einen einzigen Glasübergang, der mit denen aus der Fox-Gleichung kalkulierten Werten übereinstimmt.

Durch Messung der Partikelgrößenverteilung mittels der Fluß-Feldfluß-Fraktionierung kann nachgewiesen werden, daß die Partikeldurchmesser durch die zweite Polymerisationsstufe anwachsen. Die Verteilung zeigt einen Anteil überproportional großer Partikel, was auf eine teilweise Agglomeration von Latexpartikeln während der Polymerisation hindeutet. Durch Verringerung des Feststoffgehaltes während der Polymerisation der Schale kann die Agglomeration unterdrückt werden. Das Anwachsen der Partikeldurchmesser entspricht dann dem eingesetzten Polystyrolatex-BMA-Phasenverhältnis.

In der dynamisch-mechanische Analyse der verfilmten Latices können Unterschiede zwischen den zweistufig polymerisierten Partikeln und den physikalischen Mischungen der Homopolymerlatices beobachtet werden. Ursache hierfür ist eine unterschiedlich ausgeprägte Separation der Polymerphasen. Durch Temperung der Dispersionsfilme nimmt die Phasenseparation zu. Insgesamt sind die Festkörpereigenschaften der zweistufig polymerisierten Partikel und der verfilmten Mischung beider Homopolymer-Dispersionen sehr ähnlich.

Die Arbeit konnte nachweisen, daß die Synthese von Polymerdispersionen unter Verwendung eines Polyurethan-Emulgators eine gute Alternative zur klassischen Emulsionspolymerisation mit niedermolekularen Tensiden darstellt. Ein besonderer Vorteil des polymeren Emulgators besteht darin, daß die grenzflächenaktiven Eigenschaften mit den charakteristischen Materialeigenschaften der Polyurethane verknüpft werden und somit die Darstellung von Hybriddispersionen mit zwei unverträglichen Polymerphasen möglich ist. Die Wirtschaftlichkeit der Synthese macht die PUR-Hybriddispersionen vor allem für den Einsatz als Bindemittel für Beschichtungen interessant. Weiterführend ist aufgrund der einfachen Funktionalisierbarkeit von Polyurethanen die Synthese von Dispersionen mit reaktiven Gruppen denkbar. Durch die Ausbildung der Kern-Mantel-Morphologie sind Dispersionen mit einer gezielten Funktionalisierung der Partikeloberfläche zugänglich. Solche reaktiven Dispersionen weisen für eine verbesserte Zwischenfilmaftung, als vernetzbare Systeme oder für biomedizinische Anwendungen ein hohes Potential auf.

- 1 H. Stache, Tensid Taschenbuch, 2. Aufl. Carl Hanser Verlag, München 1982, S. 28.
- 2 Römpp, Chemie-Lexikon (Hrsg. J. Falbe, M. Regitz) Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart 1992, S. 4495.
- 3 H. Hoffmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **88**, 1078 (1984).
- 4 D. D. Lasic, *Angew. Chem.* **106**, 1765 (1994).
- 5 H. Hoffmann, G. Ebert, *Angew. Chem.* **100**, 933 (1988).
- 6 H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Ventmer, *Angew. Chem.* **100**, 117 (1988).
- 7 H. V. Tartar, *J. Colloid Interface Sci.* **76**, 3020 (1959).
- 8 C. Price, in „Development in Block Copolymers“ (Ed: I. Goodman), Applied Science, 1982, London, Vol. 1, S. 39.
- 9 K. Schillen, W. Brown, R. M. Johnsen, *Macromolecules* **27**, 4825 (1994).
- 10 C. J. Clarke, L. Zhang, J. Zhu, K. Yu, R. B. Lennox, A. Eisenberg, *Macromol. Symp.* **118**, 647 (1997).
- 11 S. Förster, M. Zisenis, E. Wenz, M. Antonietti, *J. Chem. Phys.* **104**, 9956 (1996).
- 12 J. Israelachvili, Intermolecular & Surface Forces, Academic Press Limited, 1992 London, 2. Edition.
- 13 K. Khougaz, G. Zhisheng, A. Eisenberg, *Macromolecules* **27**, 6341 (1994).
- 14 F. Currassier, C. H. Baradji, G. Riess, *ACS Symp. Ser.* **384**, 100 (1989).
- 15 K. M. Chen, H. J. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.* **34**, 1879 (1987).
- 16 C. L. Bird, *J. Soc. Dyers Colour* **70**, 88 (1954).
- 17 K. M. Chen, C. C. Tsai, *Amer. Oil Chem. Soc.* **65**, 1346 (1988).
- 18 H. G. Elias, Makromoleküle, Band 1, 5. Aufl., Hüthig & Wempf, Basel 1990, S. 485.
- 19 C. Davies, R. A. Lynn, S. S. Davies, J. Hearn, J. F. Watts, J. C. Vickermann, A. J. Paul, *Langmuir* **9**, 1637 (1993).
- 20 Y. B. Malyukova, S. V. Naumova, I. A. Gristkova, A. N. Bondarev, V. P. Zubov, *Polym. Sci. USSR (Engl. Transl.)* **33**, 1361 (1991).
- 21 S. Lam, A. C. Hellgren, M. Sjöberg, K. Holmberg, H. A. S. Schonbrood, M. J. Unzué, J. M. Asua, K. Tauer, D. C. Sherrington, A. Montoya-Gofñi, *J. Appl. Polym. Sci.* **66**, 187 (1997).
- 22 J. Dickstein, *Polym. Reprints* **27**, 427 (1986).
- 23 K. Tauer, K. H. Goebel, S. Komella, K. Stähler, J. Neelsen, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **31**, 107 (1990).
- 24 F. Vidal, J. Guillot, A. Guyot, *Colloid Polym. Sci.* **273**, 999 (1995).

-
- 25 F. Vidal, J. Guillot, A. Guyot, *Polym. Adv. Technol.* **6**, 473 (1994).
- 26 P. Lacroix-Desmazes, A. Guyot, *Polym. Bull.* **37**, 183 (1996).
- 27 K. Takahashi, K. Nagai, *Polymer* **37**, 1257 (1996).
- 28 A. L. L. Palluel, M. J. Westby, C. W. A. Bromley, S. P. Davies, A. J. Backhouse, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **35/36**, 509 (1990).
- 29 K. Yokota, A. Ichihara, H. Shinike, *U.S. Patent* 5,324,862 (1994).
- 30 G. Messwarb, E. Paschke, P. Seibel, *Angew. Chem.* **71**, 604 (1959).
- 31 T. Mezger, O. Nuyken, K. Meindl, A. Wokaun, *Prog. Org. Coat.* **29**, 147 (1996).
- 32 M. S. Juang, I. M. Krieger, *J. Polym. Sci.* **14**, 2089 (1976).
- 33 G. T. D. Shouldice, G. A. Vandezande, A. Rudin, *Eur. Polym. J.* **2**, 179 (1994).
- 34 T. Yanagihara, *Prog. Org. Coat.* **11**, 205 (1983).
- 35 R. Buscall, T. Corner, J. F. Stagemann (Eds.), *Polymer Colloids*, Elsevier applied Science Publishers, London & NY, 1985
- 36 R. Brown, B. Stützel, T. Sauer, *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 2047 (1995).
- 37 C. S. Chern, Y. C. Liou, W. Y. Tsai, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **33**, 1063 (1996).
- 38 G. Riess, G. Hurtrez, P. Bahadur, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" (Eds: H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges), Wiley, New York 1985.
- 39 C. S. Patrickios, C. Forder, S. P. Armes, N. C. Billingham, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **34**, 1529 (1996).
- 40 S. Beinat, M. Schappacher, A. Deffieux, *Macromolecules* **29**, 6737 (1996).
- 41 T. J. Su, D. A. Styckas, R. K. Thomas, F. L. Blaines, N. C. Billingham, S. P. Armes, *Macromolecules* **29**, 3416 (1996).
- 421 T. Okano, S. Nishiyama, I. Shinohara, T. Akaike, Y. Sakurai, K. Kataoka, T. Tsuruta, *J. Biomed. Mater. Res.* **15**, 393 (1981).
- 43 K. Matyjaszewski, *Curr. Opin. Solid State Interface Sci.* **1**, 769 (1996).
- 44 M. Bouix, J. Gouzi, B. Charleux, J.-P. Vairon, P. Guinot, *Macromol. Rapid. Commun.* **19**, 209 (1998).
- 45 J. Fock, *Deutsches Patent* 4 134 967 (1992).
- 46 Y. Qui, X. Yu, L. Feng, S. Yang, *Makromol. Chem.* **193**, 1377 (1992).
- 47 B. Wesslen, P. Jannasch, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **31**, 1519 (1993).
- 48 I. Pirma, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **35/36**, 467(1990).

-
- 49 A. R. Eckert, S. E. Webber, *Macromolecules* **29**, 560 (1996).
- 50 I. V. Berlinova, A. Azmil, N. G. Vladimirov, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **33**, 1751 (1995).
- 51 C. Ramireddy, Z. Tuzar, K. Prochazka, S. E. Webber, P. Munk, *Macromolecules* **25**, 2541 (1992).
- 52 L. Danicher, M. Lambla, F. Leising, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **9-10**, 544 (1979).
- 53 M. Antonietti, S. Förster, J. Hartmann, S. Oestreich, *Macromolecules* **29**, 3800 (1996).
- 54 M. Chini, P. Crotti, F. Macchia, *Tetrahedron Lett.* **31**, 4661 (1990).
- 55 A. Ohgaki, H. Ohsugi, H. Tanabe, *Prog. Org. Coat.* **29**, 167 (1996).
- 56 K. . Chen, H. J. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.* **34**, 1879 (1987).
- 57 F. Cuirassier, C. H. Baradij, G. Riess, *ACS Symp. Ser.* **384**, 100 (1989).
- 58 K. M. Chen, C. C. Tsai, *Amer. Oil. Chem. Soc.* **65** 1346 (1988).
- 59 E. A. Ismail, *J. Appl. Polym. Sci.* **68**, 1531 (1998).
- 60 Y. S. Huang, S. L. Ding, K. H. Yang, C. P. Chwang, D. Y. Chao, *Journ. Coat. Technol.* **69**, 69 (1997).
- 61 R. Arshady, *Colloid Polym. Sci.* **270**, 717 (1992).
- 62 R. Arshady, A. Lewith, *Reactive Polymer* **1**, 159 (1983).
- 63 H. Jacobelli, M. Bartholin, A. Guyot, *J. Appl. Polym. Sci.* **23**, 927 (1979).
- 64 R. Zimehl, G. Lagaly, J. Ahrens, *Colloid Polym. Sci.* **268**, 924 (1990).
- 65 W. D. Harkins, *J. Amer. Soc.* **69**, 1428 (1947).
- 66 M. Morton, S. Kaizermann, M. W. Altier, *J. Coll. Interface Sci.* **9**, 300 (1954).
- 67 W. V. Smith, R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.* **16**, 592 (1948).
- 68 W. H. Stockmayer, *J. Polym. Sci.* **24**, 314 (1957).
- 69 J. T. O'Toole, *J. Appl. Polym. Sci.* **9**, 1291 (1965).
- 70 J. Ugelstad, P. C. Mörk, J. O. Aasen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **5**, 2281 (1967).
- 71 M. Nomura, K. Fujita, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **10**, 581 (1989).
- 72 R. G. Gilbert, D. H. Napper, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **23**, 126 (1983).
- 73 E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **24**, 3499 (1986).

-
- 74 D. R. Basset, K. L. Hoy, in "Emulsion Polymers and Emulsions Polymerisation" (Eds: D. R. Basset, A. H. Hamilec), *A.C.S. Symp. Ser.* **165**, 371 (1981).
- 75 E. J. Sundberg, D. C. Sundberg, *J. Appl. Polym. Sci.* **47**, 1277 (1993).
- 76 M. Okubo, A. Yamada, T. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **16**, 3219 (1980).
- 77 S. Lee, A. Rudin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **30**, 2211 (1992).
- 78 I. Cho, K. W. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 1903 (1985).
- 79 M. Okubo, K. Kanaida, T. Matsumoto, *Colloid Polym. Sci.* **265**, 876 (1987).
- 80 D. C. Sundberg, Y. G. Durant, *Macromol. Symp.* **92**, 43 (1995).
- 81 F. Candau, in "Polymerization in Organized Media" (Ed: C. M. Paleos), Gordon Science Publ., Philadelphia **1992**.
- 82 J. H. Schulman, W. Stoeckenius, I. M. Prince, *J. Phys. Chem.* **63**, 1677 (1959).
- 83 M. Antonietti, R. Basten, S. Lohmann, *Macromol. Chem. Phys. Suppl.* **196**, 441 (1995).
- 84 S. S. Atik, J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5868 (1982).
- 85 J. S. Guo, J. V. Vanderhoff, M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **27**, 691 (1989).
- 86 M. Antonietti, H.-P. Hentze, *Adv. Mater.* **8**, 840 (1996).
- 87 J. Delgado, M. S. El-Aasser, C. A. Silebi, J. W. Vanderhoff, J. Gulliot, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **26**, 1495 (1988).
- 88 Y. T. Choi, E. D. Sudol, J. W. Vanderhoff, M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **23**, 2973 (1985).
- 89 Römpp, Chemie-Lexikon (Hrsg. J. Falbe, M. Regitz) Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart 1992, S. 3275.
- 90 J. Ugelstad, P. C. Mørk, *Adv. Coll. Int. Sci.* **13**, 101 (1980).
- 91 C. D. Lack, M. S. El-Aasser, C. A. Silebi, J. W. Vanderhoff, F. M. Fowkes, *Langmuir* **3**, 1155 (1987).
- 92 C. M. Miller, E. D. Sudol, C. A. Silebi, M. S. El-Aasser, *J Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **33**, 1391 (1995).
- 93 T. Corner, *Colloids and Surfaces* **3**, 119 (1981).
- 94 K. E. J. Barret, Dispersion Polymerization in Organic Media, John Wiley, 1975, S.231.
- 95 C. K. Ober, K. P. Lok, M. L. Hair, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **23**, 103 (1985).

-
- 96 C. M. Tseng, N. Y. Lu, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **24**, 2995 (1986).
- 97 C. L. Winzor, M. A. Mrazek, M. A. Winnik, M. D. Croucher, G. Riess, *Eur. Polym. J.* **30**, 121 (1994).
- 98 S. Kawaguchi, M. A. Winnik, K. Ito, *Macromolecules* **28**, 1159 (1995).
- 99 S. Kobayashi, H. Uyame, S. W. Lee, Y. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **31**, 3133 (1993).
- 100 S. Kawaguchi, M. A. Winnik, K. Ito, *Macromolecules* **29**, 4465 (1996).
- 101 P. Lacroix-Desmazes, A. Guyot, *Colloid Polym. Sci.* **274**, 1129 (1996).
- 102 A. J. Paine, *Macromolecules* **23**, 3109 (1990).
- 103 *Polym. Chem. Ed.* **17**, 111 (1979).
- 104 M. Carezza, G. Palma, *Eur. Polym. J.* **21**, 41 (1985).
- 105 Römpp-Lexikon Lacke und Druckfarben, Hrsg. U. Zorll, Stuttgart; New York; Thieme-Verlag, 1998, S. 467.
- 106 R. W. Seymour, S. L. Cooper, *Macromolecules* **6**, 48 (1973).
- 107 D. J. Hourston, G. Williams, R. Satguru, J. D. Padget, D. Pears, *J. Appl. Polym. Sci.* **65**, 2035 (1997).
- 108 R. E. Tirpak, P. H. Markusch, *J. Coatings Technol.* **58**(38), 49 (1986).
- 109 O. Bayer, *Angew. Chem.* **59**, 257 (1947).
- 110 D. Dieterich, *Prog. Org. Coat.* **9**, 281 (1981).
- 111 D. Dieterich, H. Reif, *Adv. Urethane Sci. Technol.* **4**, 112 (1975).
- 112 J. F. Mallonee, *DE-AS* 1 097 678 (1960).
- 113 Kinoshita et al., *DE-OS* 2 814 735 (1978).
- 114 I. Dimitrievski, T. Malavasis, U. Osredkar, I. Vizovisek, *Adv. Urethane Ionomers* **1**, 99 (1995).
- 115 M. Bräuer, H. Möbus, *Plaste und Kautschuk* **38**/10, 333 (1991).
- 116 M. Bräuer, G. Oder, *Plaste und Kautschuk* **39**/6, 193 (1992).
- 117 H. A. Al-Salah, H. X. Xiao, J. A. Mclean, K. C. Frisch, *J. Polym. Sci., Polym.* **26**, 1609 (1988).
- 118 B. K. Kim, Y. M. Lee, *Colloid Polym. Sci.* **270**, 956 (1992).
- 119 S.-A. Chen, J.-S. Hsu, *Polymer* **34**, 2769 (1993).
- 120 H. Xiao, H. X. Xiao, K. C. Frisch, N. Malwitz, *J. Appl. Polym. Sci.* **54**, 1643 (1994).

-
- 121 S.-A. Chen, W. C. Chan, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **28**, 1499 und 1515 (1990).
- 122 C. L. Milligan, *U. S. Patent 3,412,054* (1966)
- 123 H. S. Egboh, A. Ghaffar, M. H. George, J. A. Barrie, D. J. Walsh, *Polymer* **23**, 1167 (1982).
- 124 R. Coogan, *Prog. Org. Coat.* **32**, 51 (1997).
- 125 O. Lorenz, V. Budde, *Angew. Makromol. Chem.* **72**, 125 (1978).
- 126 D. Dieterich, O. Bayer, J. Peter, *DBP 1 184 946* (1962).
- 127 D. Dieterich, *Die Angew. Makromol. Chemie* **98**, 133 (1981).
- 128 H. Reiff, J. Lienert, R. Nast, H. Witt, *U.S.-Patent 3 920 598* (1973).
- 129 P. Markusch, K. Noll, D. Dieterich, *DOS 2 651 505* (1976).
- 130 G. Pieper, O. Bayer, H. Weese, W. Wirth, *DBP 922 736* (1952).
- 131 H. Rajan, P. Rajalingam, R. Radhakrishnan, *Polym. Commun.* **32**, 93 (1991).
- 132 D. Dieterich, O. Bayer, *DBP 1 495 745* (1963).
- 133 G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, 2nd ed., Carl Hanser Verlag, München, 1993.
- 134 W. Wenzel, D. Dieterich, *DOS 2 543 091* (1975).
- 135 J. Pedain, K. Nachtkamp, K. Noll, J. Grammel, *DOS 2 725 589* (1977).
- 136 K. Nachtkamp, J. Pedain, J. Grammel, *DOS 2 811 148* (1978).
- 137 O. Lorenz, H. Hick, *Angew. Makromol. Chem.* **72**, 115 (1978).
- 138 G. Satguru, J. McMahon, J. Padget: in "Water-borne & Higher Solids, and Powder Coatings Symposium", New Orleans 1993, S. 80.
- 139 R. Arnoldus, *Polym. Paint Colour J.* **178**, 861 (1988).
- 140 C. R. Hegedus, K. A. Kloiber, *J. Coat. Techn.* **68**, 39 (1996).
- 141 Y. Okamoto, Y. Hasegawa, F. Yoshino, *Prog. Org. Coat.* **29**, 175 (1996).
- 142 H.-P. Patzschke, A. Göbel, *EP 0 297 576* (1992).
- 143 M. Guagliardo, *U.S. Patent 4,318,833* (1982).
- 144 W. M. W. Zom, H. C. Goos, *EP 0 167 188* (1988).
- 145 B. R. Vjayendran et al. *U.S. Patent 4,644,030* (1987) und
B. R. Vjayendran, R. Derby, B. A. Gruber, *EP 0 510 572 A2* (1989).
- 146 H. C. Goos, G. C. Overbeek, *EP 0 308 115* (1992).
- 147 A. Trovati, T. Gambini, *EP 0 183 119 B1* (1991).

- 148 W. M. W. Zom, H. C. Goos, J. Stijntjes, *EP 0 167 188* (1985).
- 149 R. Buter, A. H. Roelofs, *EP 0 353 797 A1* (1989).
- 150 Y. K. Kim, J. C. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.* **58**, 1117 (1995).
- 151 H. R. Lucas, WO 95/26994, *U.S. Patent 9504056* (1995).
- 152 M. Hirose, F. Kadowaki, J. Zhou, *Prog. Org. Coat.* **31**, 157 (1997).
- 153 J.-G. Park, J.-Y. Kim, K.-D. Suh, *J. Appl. Polym. Sci.* **69**, 2291 (1998).
- 154 E. Lühmann, L. Hoppe, W. Dannhorn, H.-J. Juhl, *EP 0 668 300* (1995).
- 155 J. W. Vanderhoff, M. El-Aasser, J. D. Hoffmann, *U.S. Patent 4,070,323* (1978).
- 156 J. Meixner, W. Kramer, M. Müller, *EP 0 453 838* (1995).
- 157 M. Gerlitz, A. Rami-Raimund, T. Fraydl, *EP 0 694 531* (1995).
- 158 Y. C. Lai, *J. Appl. Polym. Sci.* **42**, 2833 (1991) und
Y. C. Lai, L. J. Baccei, *J. Appl. Polym. Sci.* **42**, 3173 (1991).
- 159 K. Jahny, Diplomarbeit, Dresden 1995
- 160 Y. M. Lee, J. C. Lee, B. K. Kim, *Polymer* **35/5**, 1095 (1994).
- 161 S. Wu, *Polym. Eng. Sci.* **27/5**, 335 (1987).
- 162 Y. Chen, Y. L. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.* **46**, 435 (1992).
- 163 O. Lorenz, V. Budde, *Angew. Makromol. Chem.* **63**, 1 (1977).
- 164 O. Lorenz, V. Budde, W. Wirtz, *Angew. Makromol. Chem.* **83**, 113 (1979).
- 165 R. P. Pal, A. K. Chattoraj, D. K. Chattoraj, *J. Colloid Interface Sci.* **52**, 46 (1975).
- 166 P. L. Du Noüy, *J. Gen. Physiol.* **1**, 521 (1919).
- 167 S.-A. Chen, K.-W. Wu, *Polymer* **29**, 545 (1988).
- 168 Y. Tsukahara, K. Tsutsumi, Y. Yamashita, S. Shimada, *Macromolecules* **22**, 1564 (1989).
- 169 H. Morawetz, J. R. Cho, P. J. Gans, *Macromolecules* **6**, 624 (1973).
- 170 J. M. Torkelson, S. R. Gilbert, *Macromolecules* **20**, 1860 (1987).
- 171 T. Hashimoto, Y. Tsukahara, H. Kawai, *J. Polym. Sci., Lett. Ed.* **18**, 585 (1980).
- 172 K. Ito, Y. Masuda, T. Shintani, T. Kitano, Y. Yamashita, *Polym. J.* **15**, 433 (1983).
- 173 M. Niwa, N. Higashi, *Macromolecules* **31**, 1191 (1988)
- 174 Achema-Jahrb. 1988, S.1536
- 175 T. R. Aslamazova, *Prog. Org. Coat.* **25**, 109 (1994).

- 176 H. Torii, K. Fujimoto, H. Kawaguchi, *J. Polym. Sci.: Part A*, **34**, 1237 (1996).
- 177 J. H. Kim, M. Chainey, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci.: Part A* **27**, 3187 (1989).
- 178 T. L. McCartney, M. S. Thesis, The University of Akron, 1990
- 179 W. D. Harkins, *J. Am. Soc.* **69**, 1428 (1948).
- 180 M. S. El-Aasser, E. D. Sudol, in "Emulsion Polymerisation and Emulsion Polymers", (Eds: P. A. Lovel, M. S. El-Aasser), John Wiley & Sons Ltd, New York, 1997, S. 42.
- 181 H. I. Tang, P. L. Johnson, E. Gulari, *Polymer* **25**, 1357 (1984).
- 182 Y. T. Choi, M. S. El-Aasser, E. D. Sudol, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **23**, 2973 (1985).
- 183 K. J. Fontenot, J. Relmers, *Dechema-Monographien* Band **127**, VCH Verlagsgesellschaft 1992, S.429
- 184 J. S. Guo, E. D. Sudol, J. W. Vanderhoff, M. S. El-Aasser, in "Polymer Latexes: Preparation, Characterization, and Applications", (Eds: E. S. Daniels, E. D. Sudol and M. S. El-Aasser), American Chemical Society Symposium Series, Vol. **492**, Washington, DC, 1992, S. 99.
- 185 M. Buback, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, B. Klumperman, F.-D. Kuchta, B. G. Manders, K. F. O'Driscoll, G. T. Russel, J. Schweer, *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 3267 (1995).
- 186 W. V. Smith, R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.* **16**, 592 (1948).
- 187 C. M. Miller, E. D. Sudol, C. A. Silebi, M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **33**, 1391 (1995).
- 188 Y. T. Choi, E. D. Sudol, J. W. Vanderhoff, M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **23**, 2973 (1986).
- 189 M. Antonietti, R. Basten, S. Lohmann, *Makromol. Chem. Phys.* **196**, 441 (1995).
- 190 C. M. Miller, P. J. Blythe, E. D. Sudol, C. A. Silebi, M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **32**, 2356 (1994).
- 191 T. Stockhausen, H.-U. Moritz, A. A. Abushita, G. Weickert in *5th International Workshop on Polymer Reaction Engineering* (Eds. K.-H. Reichert u. H.-U. Moritz), DECHEMA Monographie Vol. **131** (1995), S. 137-146.
- 192 Programmsystem Poly Reac^R, Nesraad b.v., De Voortsmoor 124, 7595 AG Weerselo, Niederlande
- 193 M. Chainey, J. Hearn, M. C. Wilkinson, *J. Polym. Sci.: Part A. Polym. Chem. Ed.* **25**, 505 (1987).
- 194 J. L. Gardon, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **A6**, 2853 (1968).
- 195 K. Landfester, C. Boeffel, M. Lambla, H. W. Spiess, *Macromol. Symp.* **92**, 109 (1995).

-
- 196 K. Landfester, H. W. Spiess, *Macromol. Rapid Commun.* **17**, 875 (1996).
- 197 K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press, London, 1994.
- 198 D. L. VanderHart, *J. Magn. Reson.* **72**, 13 (1987).
- 199 M. Goldmann, L. Shen, *Phys. Rev.* **144**, 321 (1961).
- 200 Landfester K., Dissertation, Mainz, 1995.
- 201 J. Clauss, K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Acta Polym.* **44**, 1 (1993).
- 202 S. Spiegel, K. Landfester, G. Lieser, C. Boeffel, H. W. Spiess, N. Eidam, *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 985 (1995).
- 203 S. N. Magonov, D. H. Reneker, *Annu. Rev. Mat. Sci.* **27**, 175 (1997).
- 204 A. A. Galuska, R. R. Poulter, K. O. McElrath, *Surface and Interface Analysis* **25**, 418 (1997).
- 205 O. L. Shaffer, R. Bagheri, J. Y. Qiani, V. Dimonie, R. A. Pearson, M. S. El-Asser, *J. Appl. Polym. Sci.* **58** 465 (1995).
- 206 Y. E. Strausser, M. G. Heaton, *Am. Lab.* **20** (1994).
- 207 D. R. Basset, A. H. Hamiled, *ACS Symp. Ser.* **165**, 371 (1981).
- 208 P. A. Lovell, *Macromol. Symp.* **92**, 71 (1995).
- 209 M. S. El-Aasser, I. Segall, V. L. Dimonie, *Macromol. Symp.* **101**, 517 (1996).
- 210 C. Webster, *Surf. Coat. Australia* **5**, 24 (1996).
- 211 M. Okubo, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **35/36**, 307 (1990).
- 212 S. Lee, A. Rudin, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **64**, 281(1991)
- 213 Römpp-Lexikon Lacke und Druckfarben (Hrsg. U. Zorll), Stuttgart, New York, Thieme-Verlag, 1998, S.391.
- 214 K. W. Morgan, *J. Appl. Polym. Sci.* **27**, 2033 (1982).
- 215 S. T. Eckersley, A. J. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.* **53**, 1139 (1994).
- 216 J. Y. Lee, P. C. Painter, M. M. Coleman, *Macromolecules* **21**, 346 (1988)
- 217 E. B. Bradford, J. W. Vanderhoff, *J. Macromol. Chem.* **1**, 335 (1966).
- 218 G. A. Vandezande, A. Rudin, *J. Coatings Technology* **68** (No.860), 63 (1996).
- 219 C. Tongyu, X. Yongshen, S. Yuncheng, L. Fu, L. Xing, H. Yuhong, *J. Appl. Polym. Sci.* **41**, 1965 (1990).
- 220 M. J. Devon, J. L. Gardon, G. Roberts, A. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.* **39**, 2119 (1990).

-
- 221 I. Cho, K.-W. Lee, *Journ. Appl. Polym. Sci.* **30**, 1903 (1985).
- 222 O. Olabisi, L. M. Robeson, M. T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, New York, 1979, Chapter 3.
- 223 H. G. Elias, *Makromoleküle*, 4. Aufl., Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1981, S. 954
- 224 I. Kroschwitz, *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 1. Ed., John Wiley & Sons, New York, 1990, S. 18 und 1110
- 225 C. K. Schoff, P. Kamarchik, „Applications of Thermal Mechanical Analysis to Organic Coatings“, in “Materials Characterization Using Thermal Analysis” (Eds: A. T. Riga, C. M. Neag), ASTM Standard Technical Publication # 1136, American Society for Testing and Materials **138** (1991).
- 226 K. O'Connor, S.-L. Tsaur, *J. Appl. Polym. Sci.* **33**, 2007 (1987).
- 227 W. J. MacKnight, F. E. Karasz, J. R. Fried, in “Polymer Blends” (Eds.D. R. Paul , S. Newman), Academic Press, New York, 1978, Vol.1, Chapter 5.
- 228 F. J. Balta Calleja, in “Advances in Polymer Science” **66**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1985 S.117.
- 229 F. J. Balta-Calleja, *Colloid & Polymer Sci.* **58C**, 157 (1976).
- 230 K.-F. Arndt, G. Müller, *Polymer Charakterisierung*, Carl Hanser Verlag München Wien 1996, S. 106
- 231 M. Mering, *High Resolution NMR in Solids*, 2. Aufl., Springer, Berlin 1983
- 232 T. Stockhausen, *Dissertation*, Uni Paderborn 1995.
- 233 Firmenschrift Fa. Müttek, Herrsching, Deutschland
- 234 J. C. Giddings, F. J. Yang, M. N. Myers, *Anal. Biochem.* **81**, 395 (1977),
- 235 J. C. Giddings, F. J. Yang, M. N. Myers, *Anal. Chem.* **48**, 1126 (1976).

7. Anhang

Symbol:	Verwendung:	Einheit:
a	Fläche pro Kopfgruppe	$[\text{nm}^2]$
$C_{M,LT}$	Monomerkonzentration in den Latexpartikeln	$[\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$
D	Diffusionskoeffizient	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
d	Partikeldurchmesser	$[\text{nm}]$
d_{LT}	Durchmesser-Volumenmittel	$[\text{nm}]$
d_m	Durchmesser-Massenmittel	$[\text{nm}]$
d_n	Durchmesser-Zahlenmittel	$[\text{nm}]$
G'	Speichermodul	$[\text{Pa}]$
G''	Verlustmodul	$[\text{Pa}]$
$G_{\text{Grenzfläche}}$	Grenzflächenspannung	$[\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}]$
k_p	Geschwindigkeitskonstante der Kettenwachstumsreaktion	$[\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
l	Konturlänge der Alkylkette	$[\text{nm}]$
$L_{\ddot{A}}$	Äquivalent der Oberflächenladung	$[\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}]$
M_m	gewichtsmittlere Molmasse	$[\text{g/mol}]$
M_n	zahlenmittlere Molmasse	$[\text{g/mol}]$
$m_{\text{Probe},0}$	Masse der Latexprobe	$[\text{g}]$
$m_{\text{Probe},tr}$	Masse der Latexprobe getrocknet	$[\text{g}]$
$n_{m,0}$	Mol Monomer zu Beginn der Polymerisation	$[\text{mol}]$
N_A	Avogadrozahl	$[\text{mol}^{-1}]$
$n_{m,0}$	Stoffmenge Monomer zu Beginn der Reaktion	$[\text{mol}]$
n	Mittlere Radikalanzahl pro Partikel	-
N_p	Partikelzahl	$[\text{l}^{-1}]$
P_X	Polymerisationsgrad	-
\dot{Q}_{Chem}	Chemischer Wärmestrom	$[\text{W}]$
Q_R	Integrale Wärmemenge der Polymerisation	$[\text{W}]$
$Q_{R,end}$	Gesamtwärmemenge der Polymerisation	$[\text{W}]$
r	Polymerisationsgeschwindigkeit	$[\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
r_{Brutto}	Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit	$[\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
t	Zeit	$[\text{s}]$
T_g	Glasübergangstemperatur	$[\text{°C}]$
t_m	Mischzeit	$[\text{ms}]$
v	molares Volumen	$[\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}]$
V_0	Startvolumen	$[\text{l}]$
V_c	Channel-Flow	$[\text{ml} \cdot \text{s}]$
V_R	Reaktionsvolumen	$[\text{l}]$
V_t	Volumen zum Zeitpunkt t	$[\text{l}]$
V_X	Cross-Flow	$[\text{ml} \cdot \text{s}]$
w	Kanalhöhe	$[\text{mm}]$

w_{Monomer}	Massenanteil des Monomers	-
w_{PU}	Massenanteil des Emulgators	-
X	zeitabhängiger Polymerisationsumsatz	-
X_{end}	Endumsatz der Polymerisation	-
$x_{p,k}$	Molanteil des Polymers der k-ten Klasse	-
X_{therm}	thermischer Umsatz der Polymerisation	-
$y_{p,k}$	Massenanteil des Polymers der k-ten Klasse	-
Z	Aggregationszahl	-
Z_0	Aggregationsfaktor	-
ΔA	relative Rauigkeit	-
ΔG_R	Änderung der freien Reaktionsenthalpie	$[\text{J}^*\text{mol}^{-1}]$
ΔH_R	Änderung der Reaktionsenthalpie	$[\text{J}^*\text{mol}^{-1}]$
ΔS_R	Änderung der Reaktionsentropie	$[\text{J}^*\text{mol}^{-1}*\text{K}^{-1}]$

Griechische Symbole:

Symbol:	Verwendung:	Einheit:
λ_e	spezifische Leitfähigkeit	$[\text{S}^*\text{cm}^2*\text{g}^{-1}]$
α	„fate“-parameter	-
δ_P	Ladungsdichte	$[\text{nm}^{-2}]$
γ	Schergeschwindigkeit	$[\text{s}^{-1}]$
η	Viskosität	$[\text{Pa}^*\text{s}]$
π_c	osmotischer Druck	$[\text{Pa}]$
ρ_M	Dichte der Monomerphase	$[\text{g}/\text{ml}^{-1}]$
ρ_P	Dichte der Polymerphase	$[\text{g}/\text{ml}^{-1}]$
σ	Oberflächenspannung	$[\text{mN}^*\text{m}^{-1}]$

Danksagung:

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. H.-J. P. Adler für die wissenschaftliche und organisatorische Unterstützung der Arbeit, für die von mir sehr geschätzte Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit und für das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Frau Dr. B. Vogt-Birnbrich danke ich für ihre tatkräftige Betreuung, für viele hilfreiche Anregungen und ihre ständige Diskussionsbereitschaft die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Herrn Dr. D. Saatweber und Herrn Dr. P. Klostermann danke ich, daß sie mir die Durchführung der Arbeit bei der Firma Herberts ermöglichten und für das stete Interesse am Fortgang der Arbeit sowie für deren Geduld.

Allen Mitarbeitern der analytischen und physikalischen Abteilung der Firma Herberts gilt mein Dank für die Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei der Charakterisierung meiner Proben. Den wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern des Instituts für Makromolekulare Chemie und Textilchemie danke ich für die gute Zusammenarbeit und Kooperation bei der Anfertigung der Arbeit.

Herrn Dr. C. Schwede danke ich für die interessanten Diskussionen und für die Unterstützung bei den kinetischen Untersuchungen.

Herrn Prof. Dr. H.-U. Moritz und seinem Arbeitskreis der Uni Hamburg gilt mein Dank für die Möglichkeit der kalorimetrischen Messungen und die interessanten Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. H. W. Spiß und seinem Arbeitskreis am Max-Planck-Institut in Mainz danke ich für die Möglichkeit der Festkörper-NMR-Untersuchung. Mein besonderer Dank gilt hier Frau Dr. K. Landfester für die Einführung in die Festkörper-NMR und die Durchführung der Messung.

Frau Dr. K. Estel danke ich für die Durchführung der AFM-Untersuchungen meiner Proben.

Versicherung:

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Dresden, am 18. Feb. 2001

gez. Karsten Jahny